BIBLIOTECA NAZIONALE FIRENZE

B 20
188
BIBLIOTECA NAZIONALE
CENTRALE - FIRENZE

Cons. Rubbl. 109

Digitized by Google

B°20 - 188

Digitized by Google

Digitized by Google

ENCICLOPEDIA
DI CHIMICA

SCIENTIFICA E INDUSTRIALE

OSSIA

DIZIONARIO GENERALE DI CHIMICA

COLLE APPLICAZIONI

ALLA AGRICOLTURA E INDUSTRIE AGRONOMICHE, ALLA FARMACIA E MATERIA MEDICA, ALLA FISIOLOGIA ANIMALE E VEGETALE, ALLA PATOLOGIA, ANATOMIA E TOSSICOLOGIA, ALL'IGIENE PUBBLICA E PRIVATA, ALLA MERCIOLOGIA O SCIENZA DELLE MATERIE PRIME, ALLA MINERALOGIA, METALLURGIA, ALLE ARTI, ALL'ECONOMIA DOMESTICA, ECC

OPERA ORIGINALE

Diretta dal cav. FRANCESCO SELMI

Professore nella R. Università di Bologna

E COMPILATA DA UNA ELETTA DI CHIMICI ITALIANI

arricchita di molte incisioni intercalate nel testo

VOLUME QUARTO

DALLA SOCIETÀ L'UNIONE TIPOGRAFICO EDITRICE TORINESE

TORINO
VIA CARLO ALBERTO, N° 33, CASA POMBA

NAPOLI
STRADA NUOVA MONTEOLIVETO, N° 6, PIANO 1°

1871

ENCICLOPEDIA

DI

CHIMICA SCIENTIFICA E INDUSTRIALE

VOLUME QUARTO

Digitized by Google

Digitized by Google

ENCICLOPEDIA
DI CHIMICA

SCIENTIFICA E INDUSTRIALE

OSSIA

DIZIONARIO GENERALE DI CHIMICA

COLLE APPLICAZIONI

ALLA AGRICOLTURA E INDUSTRIE AGRONOMICHE, ALLA FARMACIA E MATERIA MEDICA, ALLA FISIOLOGIA ANIMALE E VEGETALE, ALLA PATOLOGIA, ANATOMIA E TOSSICOLOGIA, ALL'IGIENE PUBBLICA E PRIVATA, ALLA MERCIOLOGIA O SCIENZA DELLE MATERIE PRIME, ALLA MINERALOGIA, METALLURGIA, ECC.

OPERA ORIGINALE

DIRETTA

DA

FRANCESCO SELMI

Professore nella R. Università di Bologna

E COMPILATA

DA UNA ELETTA DI CHIMICI ITALIANI

VOLUME QUARTO

DALLA SOCIETÀ L'UNIONE TIPOGRAFICO EDITRICE TORINESE

TORINO
VIA CARLO ALBERTO, N° 33, CASA POMBA

NAPOLI
STRADA NUOVA MONTEOLIVETO, N° 6, PIANO 1°

MDCCCLXX

Digitized by Google

Diritti di riproduzione e di traduzione riservati alla Società Editrice, essendo gli articoli originali ed espressamente dettati.

B° 20 — 188

Digitized by Google

ENCICLOPEDIA

DI

CHIMICA SCIENTIFICA ED INDUSTRIALE

CAT

CATALITICA AZIONE, AZIONE DI CONTATTO, FORZA CATALITICA (*chim. gen.*). — Berzelius, avendo preso a considerare certi fenomeni nei quali la combinazione e la scomposizione di parecchi corpi era provocata da un terzo corpo, pel solo fatto di essere in contatto con essi, senza immischiarvi de' proprii elementi, suppose l'esistenza di una forza speciale, capace di produrre dei fenomeni chimici, alla quale diede il nome di forza catalitica, dal greco κατάλυειν.

« Molti corpi, scrisse egli, tanto semplici quanto composti, disciolti o solidi, posseggono la proprietà di esplicare sulle sostanze composte una influenza tutt'affatto diversa dall'affinità chimica, e d'indurre modificazioni profonde nella disposizione dei loro principii costituenti, senza che vi concorrano coi proprii componenti. Tale influenza deriva da una nuova forza che appartiene ai corpi minerali ed agli organici, e la quale è probabilmente più diffusa che non si creda. È di natura sconosciuta, ma dicendola una forza nuova, non intendo di reputarla indipendente dalle relazioni elettriche della materia, mentre anzi si può presumere che sia l'effetto di un modo speciale con che si manifesta.

« Pare che veramente consista in ciò, che certi corpi possono, per fatto della semplice loro presenza, e non per opera della loro affinità, svegliare le affinità che rimangono latenti alla temperatura a cui si agisce, e determinare gli elementi di un corpo composto ad associarsi in tal guisa da ridurli ad uno stato di neutralizzazione elettro-chimica più compiuta, procede, in generale, come fa il calore »

I fenomeni, che il chimico svedese invocò a provare la reale esistenza della forza da lui supposta, furono principalmente, 1° la facoltà che è in proprio degli acidi diluiti di trasformare dapprima l'amido in destrina, indi in glucoso, senza che apparentemente avvenga scomposizione nell'acido, 2° la facoltà dell'acido solforico, ad un certo grado di temperatura e di diluzione, di trasformare una grande quantità di alcole in etere senza che l'acido patisca decomposizione e divenga inattivo, 3° il fatto che gli alcali in soluzione, il perossido di manganese, l'argento, l'oro, il platino, e la fibrina del sangue decompongono l'acqua ossigenata, senza partecipare coi loro elementi alla reazione; 4° l'efficacia del platino, o spugnoso o polveroso, di determinare la combinazione dell'ossigeno coll'idrogeno, ad un grado di calore molto al di sotto di quello in cui si compie allorchè si fa intervenire il calore soltanto, 5° le fermentazioni diverse, nelle quali il corpo fermentabile si sdoppia per l'intervenire del fermento, il quale agirebbe semplicemente per la sua presenza.

Altri fenomeni non meno singolari furono scoperti e addotti posteriormente da altri chimici, senza tuttavia convenire nell'idea di Berzelius, che derivassero tutti comunemente da una forza speciale, e che questa realmente fosse insita nella materia.

Mitscherlich pel primo, affine di evitare il nome di forza catalitica, preferì di derivare i fatti che sembrassero appartenerle ad un'*azione di contatto*, senza tuttavolta definire in qual modo sorgesse tale azione, e da quali cause fosse provocata. In appresso, parecchi dei fatti che il Berzelius aveva citati a dimostrazione furono interpretati in modo diverso da quanto egli aveva inteso, facendo conoscere che si possono spiegare dalle note maniere onde hanno origine le azioni chimiche.

La spugna di platino, che determina la combina-

mone dell'idrogeno coll'ossigeno, ritornerebbe la propria efficacia da ciò che condensando gas in modo notevole ne approssima le molecole e le rende più facili alla combinazione. Hautefeuille osservò che, facendo passare una mescolanza d'idrogeno e di vapore d'iodio sulla spugna di platino arroventata se ne ritrovava dell'acido iodidrico mescolato coll'idrogeno e non iodio non combinato e che si riuscì a ottenere prodotti se in cambio dell'iodio e dell'idrogeno si fosse condotto del gas acido iodidrico a passare per la detta spugna metallica, spiegando poi il fenomeno dall'influenza modificatrice che deriva dallo stato di condensazione onde si concentrano i gas sulla superficie del platino.

Quanto all'azione decomponente sull'acqua ossigenata della stessa platino spugnoso Garnet potè far conoscere che determina l'effetto per quella quantità di ossigeno condensato che esso porta nel liquido allorchè vi è immerso. L'ossigeno staccandosi allora dalla superficie del metallo, si diffonderebbe nell'acqua ossigenata, provocandone la scomposizione ed a comprovare che ciò si realizzi fece vedere che l'aria resa agitata col bisogno d'idrogeno opera a somiglianza della spugna di platino e che detta spugna posta al calore fino a spogliarla dei gas condensati, tuffata immediatamente nell'acqua perchè si raffreddi e portata indi nell'acqua ossigenata, non ne induce alcuna decomposizione.

L'eterificazione la spiegata eziandio mercè il bisogno della forza catalitica. L'acido solforico in contatto dell'alcole produce dell'acido solfovinico. Questo con altre molecole di alcole reagisce in maniera da rigenerare l'etere e da ritornare in acido solforico. L'acido si allora negativamente ad operare in successione di nuovo in acido solfovinico, e così in approvvigionamento di etere, e così successivamente a norma delle leggi di Berthollet, di modo in modo che l'etere si separa dal liquido e distilla. Alcune Persone tuttavi ad ritenerlo l'acido in corpo grandissima con mezzo dell'ossido di etile, il quale agendo sull'acido si riduce in acido solfidrico ed ingenera dell'etere. L'acido solfidrico agendo sopra altro alcole ritorna in ossido d'etile, mentre si forma del l'acqua, di modo che per una reazione di reazione tende a stabilirsi uno stato di equilibrio tra le proporzioni dei quattro corpi che sono in discussione. Fredel e Crafts controllarono i risultati a della data spiegazione facendo agire l'ossido d'etile sopra un alcole diverso dal vinico e si ebbero un etere misto, analogo agli eteri semplici che furono scoperti da Williamson.

Nelle fermentazioni per quelle prodotte dai fermenti organizzati ed esseri microscopici si nella che le sviluppamento dei corpi fermentabili si ne ingenera da un secondo fenomeno per esempio ogni cellula del lievito di birra verrebbe (come afferma il Pasteur) trasformando lo zucchero in anidride carbonica ed in alcole, a ciò per un atto fisiologico relativo al proprio sviluppo.

Le spiegazioni fin qui riferite di taluni dei fenomeni catalitici se per una parte sono accettabili, per l'altra suggeriscono pure a controversia, come nel caso dei fermenti viventi, perchè si può mettere che si occupassero di tale argomento vennero a concludere che non compaiono nei liquidi come autori del fatto fermentativo, bensì come sviluppo di germi e in mezzo appropriato mentre efficacia dei fermentare sarebbe l'opera di una sostanza solfonotata di natura analoga ai fermenti non organizzati che inducono gli idoproducimenti senza intervento di animali o vegetali ma occupati come succede nella fermentazione amarica ed in quella dell'amigdalina.

Sostanzialmente nel modo di chiarire la scomposizione dell'acqua ossigenata come la indicata da Garnet, qualora si si consideri sopra, non è resa ragione del fenomeno di ogni e singolo sua parte se la spugna di platino si presenta per l'ossigeno che apporta nel liquido. Ognuni così dovrebbero fare qualsiasi corpo capace di condensare dell'aria sulla propria superficie ed oltre a ciò per qual motivo l'aria sola mostrasi valevole ad eccitare la separazione di metà dell'ossigeno dal bisogno d'idrogeno? Perchè la speciale quantità che ha la fibrina di operare come il platino, non è possibile da altre sostanze analoghe? Ma non è solo in proprio dei corpi solidi e porosi e però sia più o meno a condensare gas l'efficacia scomponente verso l'acqua ossigenata, dacchè certi corpi in stato di soluzione gli alcali ad esempio, rimane al medesimo scopo perchè a come ignorano così? Perchè taluno e solamente si rispondere forse quei composti in mezzo a quell'istante l'acqua ossigenata può sussistere indecomposta così gli acidi ma perchè adunque al bisogno d'idrogeno accettano gli acidi a convertirsi qualunque corpo neutro? Ed anche perchè ossigeno libero (quello dell'aria) sebbene sia provenuto gli acidi conservatori, corpo effetto? Fa d'uopo confessare che molti dei fenomeni catalitici rimangono incompresi, quando particolarmente si discende alla minuta disamina delle condizioni in cui avvengono, onde alla scienza rimane tuttavia l'ufficio di cercarli studiarli e di adagiarne le ragioni e recondite e non sovente abbastanza.

Frattanto a riassumere concluderemo che i fenomeni catalitici possono essere ordinati in più classi, conseguentemente alle maniere diverse dei loro manifestarsi. I di quei che derivano da reazioni chimiche note come l'equilibrio che tende a stabilirsi tra quattro corpi reagenti di mano in mano che uno dei prodotti va sottraendosi, procedendo gli effetti a norma delle leggi di Berthollet, analoga-

mente a ciò che succede nella doppia decomposizione, in cui si forma una nuova quantità di un sale, a seconda che uno dei nuovi sali prodotti o si depone indurendo o avanza evaporando.

2° negli altri che provengono dall'affinità resa più attiva per la condensazione dei gas nei corpi porosi o sulle superficie scarbonite.

3° in quelli la cui origine devesi attribuire ad una semplice aderenza, anche senza condensazione, dei vapori o dei corpi disciolti, alle superficie dei corpi solidi.

4° in quelli infine che paiono o si possono reputare di solo contatto come nella mescolanza di corpi solubili, disciolti insieme.

Citeremo rari esempi di fenomeni catalitici e di contatto, nei quali non sapremmo ravvisare per ora o l'azione della condensazione, o dell'aderenza o della varietà fisiologica di nuovi microscopici o di reazioni chimiche note.

Quando si scioglie dell'acido oxalico nella glicerina e si scalda l'acido si adoppia in acido carbonico, ossido di carbonio ed acqua, ossia si risolve in quei prodotti di dissociazione che si formerebbero in sola mercè del calore ad un grado più elevato. La glicerina adunque compora agevolandone la dissociazione, e sostituendosi in parte all'efficacia della temperatura.

Quando si tratta con acido cloridrico il pentacloruro di antimonio a freddo, questo si risolve in solfo libero e trisolfuro bruno, come avverrebbe qualora si scaldasse fino ad un termine sufficiente per ottenere l'effetto. Allorchè si bagna con acqua l'acido soprannuoto trasparente, vedesi a poco a poco farsi lattiginoso e passare ad altro stato isomerico, senza che si sciolga. Tale trasformazione si compie anche da sè, ma con più tempo.

Brodie osservò che, versando dal perossido di sodio in eccesso nella soluzione di solfato manganoso, formasi un precipitato di perossido bruno di manganese, ma che quando si stillano alcune goccie del solfato nel perossido alcalino, si produce un composto bruno solubile e si svolge del ossigeno per la scomposizione del perossido. Se col detto perossido si scioglie dell'idrato di perossido di manganese, apparisce il composto bruno, e pel suo apparire il perossido alcalino comincia tosto a scomparire. Se il perossido è versato in una soluzione di permanganato, l'acido permanganico soggiace a ridurre con sviluppo di ossigeno e rigenera il composto bruno, e il perossido alcalino si scompone. Il composto bruno adunque sia che derivi dal soprossidazione del bioxido di manganese o dalla riduzione dell'acido permanganico, opera sul perossido di sodio, riattivandolo in idrato di sodio ed in ossigeno, pel fatto solo di essere presente, senza per contatto.

CATAPLASMI (*form.*) — Sono medicamenti tenaci, in forma di una pasta molle, formati da polveri o farine mescolate con acqua, con decotti, infusi, con vino e con altri liquidi. Si applicano esternamente, e, secondo la regione del corpo per la quale erano destinati, ricevettero diversi nomi nell'antica farmacia. Si preparano a freddo e a caldo, secondo la natura delle farine che si adoperano e secondo le esigenze della cura. Se non contengono sostanze acri e irritanti, come quelli con farina di senape che vengono perciò detti senapismi, hanno quasi tutti in comune l'azione di rammollire la pelle e mantenerla in uno stato di umidità e di temperatura costante, sia allo scopo di certe alterazioni. Per l'umidità che mantengono e per la traspirazione che impediscono, essi modificano non solo la pelle ma anche i tessuti sottoposti, facilitandosi l'accumularsi di umori diversi. I cataplasmi comuni vengono spalmati talvolta con soluzioni saline, con estratti con olii medicati e con altre sostanze per favorirne l'assorbimento, il quale però, in generale è poco notevole. Prendono diversi nomi non solo secondo gli ingredienti loro, ma anche secondo l'azione reale o presunta, così, si distinguono in emollienti, calmanti, maturativi, astringenti, antisettici, ecc. Il cataplasma più usato comunemente è quello che si ottiene facendo cuocere debolmente la farina di lino con acqua. Checchè si dica in contrario da alcuni, è migliore quello ottenuto con farina recente e non privata dell'olio, perchè è più adesivo e meno conduttore del calorico.

CATAPLEITE (*chim. min.*) — Silicato di zirconia e di soda con allumina, calce, ossido di ferro ed acqua, di assai complicata composizione ma sempre molto all'ingrosso, nella quale in luogo delle due molecole di acqua presenti nella cataplesite, stanno due molecole di calce. Il tipo chimico del minerale riesce magistralmente semplificato nel concetto dell'amoccizzazione polygenica, poichè riducesi allora ad una molecola di silicato di soda, tipo preponderante alcalino, una di acido silicico normale, e due di zirconia fra loro meccanicamente equivalenti in un composto cristallino. La cataplesite è trasparente. Durezza = 6, peso specifico = 2,8. Colore giallo isabella e giallo bruno. Svolge acqua nel tubo chiuso. Se fonde sotto pincetta in smalto bianco ed assai facilmente, diviene azzurra colla soluzione di cobalto. Si discioglie, producendo silice gelatinosa, nell'acido cloridrico.

Analisi di Sjögren

SiO^2	46,83	46,52
ZrO^2	29,51	29,33
Na^2O	10,83	10,06
FeO	0,63	0,49
CaO	3,61	4,66
Al^2O^3	0,45	1,40
H^2O	8,06	7,05
	101,02	101,51

Si trova in cristalini e in piccole masse amorfe nella sienite granulare di Brevig in Norvegia.

CATARTICO ACIDO (*chim. gen.*). — È il principio attivo dei folliculi della senna, scopertovi da Dragendorff e Kubly, i quali ve lo riscontrarono, libero in parte, e per altra parte combinato colla calce e colla magnesia: in ambedue le condizioni ha forma colloidale. Le corteccie del rabarbaro e del *rhamnus frangula* contengono un acido analogo o identico all'acido catartico.

Per estrarlo dalla senna si trattano i folliculi coll'acqua bollente, e, passata 24 ore di digestione, si filtra la soluzione, si spreme il residuo, e si svapora nel vuoto fino a consistenza sciropposa. In allora si aggiunge un volume di alcole, che v'induce un precipitato pectico e salino, e poscia vi si versa tanto di alcole quanto basti a formare precipitato. Questo si raccoglie, si ripiglia con poca acqua, e mescolasi con qualche goccia di acido cloridrico e coagulavi l'albumina: si filtra di nuovo, e si tratta con altro acido cloridrico per precipitare l'acido catartico, il quale si purifica in appresso colla stemperia nell'alcole di 60° cent. bollente, da cui si riprecipita coll'etere.

È insolubile nell'alcole assoluto e nell'etere, solubile negli alcali, d'onde gli acidi lo fanno deporre. La soluzione alcalina, cui si aggiunge $^1/_2$ in volume di acido cloridrico, quando si bolla per qualche minuto, si idroppia in zucchero ed in *acido cartogenico*, polvere di un giallo sporco, che è insolubile nell'acqua e nell'etere, solubile nell'alcole.

L'acido catartico avrebbe per formula

$$C^{30}H^{38}Az^2O^{14}S^1/_2,$$

e produrrebbe cogli ossidi di argento e di piombo due sali, rappresentati da $C^{30}H^{36}Ag^2Az^2O^{14}S^1/_2$, e $C^{30}H^{34}Pb^2Az^2O^{14}S^1/_2.2PbO$. Il suo idroppiamento avverrebbe conformemente all'equazione

$$\underbrace{C^{30}H^{38}Az^2O^{14}S^1/_2}_{\text{acido catartico}} + 4H^2O = \underbrace{4C^6H^{12}O^6}_{\text{glucose}} + \underbrace{C^{18}H^{16}Az^2O^{10}S^1/_2}_{\text{acido cartogenico}}$$

CATARTINA (*chim. gen.*). — È il principio purgativo della senna, cioè delle foglie e dei frutti di parecchie arbusti appartenenti al genere cassia ed alla famiglia delle leguminose. Si prepara trattando la senna coll'alcole, svaporando la tintura alcolica e ripigliando il residuo coll'acqua. Si tratta la soluzione acquosa con acetato di piombo, che v'induce un precipitato, si filtra e si fa gorgogliare nel liquido una corrente d'idrogeno solforato, si filtra di nuovo e si svapora a secco (Lassaigne e Feneulle).

La catartina è in forma di una massa di colore bruno giallastro, diafana, incristallizzabile, di sapore amaro e nauseabondo, solubile nell'acqua e nell'alcole, insolubile nell'etere, e che sottoposta alla distillazione secca fornisce varii prodotti non contenenti azoto. È imbrunita dagli alcali, ed è precipitata in giallo dal sottoacetato di piombo e dalla tintura di noce di galla.

CATARTOMANNITE (*chim. gen.*). — Nella preparazione dell'acido catartico, il liquido alcolico da cui fu fatto precipitare l'acido, quando sia concentrato a consistenza estrattiforme e trattato coll'etere finchè si vegga colorarsene in giallo, fornisce una soluzione eterea, la quale per evaporazione lascia a residuo un liquido oleoso che, ripreso coll'alcole di 60° cent. a freddo, dà una polvere gialla, solubile parzialmente nell'alcole ammoniacale. Il liquido alcoolico contiene un corpo amorfo, somigliante all'acido ernofanico, ed avente per formula $C^{18}H^{18}O^4$, mentre la porzione dell'estratto che non si discioglie nell'etere contiene la senapicrina, il sennecrolo ed una sostanza zuccherina.

Per avere libera quest'ultima, si tratta coll'alcole di 90° cent. l'estratto che fu già esaurito coll'etere, si svapora la soluzione alcoolica, e si precipita dapprima col acetato neutro di piombo, indi coll'acetato basico, si copre con uno strato di alcole assoluto il liquido, che si abbandona per qualche giorno finchè si depongano cristalli mammellonari, che sono di catartomannite.

La catartomannite è solubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole comune, insolubile nell'alcole assoluto e nell'etere. Possiede il sapore dello zucchero di canna. Scaldandola non isvolge l'odore del caramelo, non è fermentabile, è destrogira sulla luce polarizzata. Non riduce la soluzione alcalina di bisolfato di rame, ma impedisce che detto ossido sia precipitato dalla potassa. Seccata a 100° ha per composizione $C^{12}H^{14}O^{12}$.

CATASPILITE (*chim. min.*). — Sembra una pseudomorfosi del silicato idrato, della quale riproduce le forme. Durezza = 2,5. Al cannello si fonde in una specie di smalto. L'acido cloridrico decompone il minerale separandone silice gelatinosa.

Analisi di Igelstrom.

SiO^2	40,05
Al^2O^3	28,95
MgO	8,20
CaO	7,42
Na^2O	5,25
K^2O	6,90
Igner	3,23
	100,00

Digitized by Google

Si trova a Longhan, nel Wermland, in Svezia, sparsa in drusse nelle rocce cloritiche.

CATECHINA (*chim. gen.*) — La catechina è una degli essenziali costituenti del catechù, del gambier, e del chino: essa è stata scoperta da Nees von Esenbeck, poi studiata da Svanberg e da molti altri chimici che avremo luogo di citare in questo articolo e venne distinta ancora col nome di acido catecuico e di acido tannogenico. Sembra che esista anche nell'*aspernla odorata*: si trova però in quantità nel residuo del trattamento acquoso fatto a freddo del catechù, e, secondo Delffs, si formerebbe per l'azione dell'aria sull'acido cattotannico impuro, invece Neubauer, avendo osservato che la soluzione incolora di catechina coll'eboll ncon imbrunisce ed acquista la proprietà di precipitare la gelatina, pensa che l'acido cattotannico sia il prodotto dell'ossidazione della catechina. La formola attribuita alla catechina dai varii chimici che ne hanno eseguita l'analisi, è assai diversa, ma quella che si accorda bene con le resultanze dell'analisi e con le reazioni chimiche è l'ultima quasi universalmente adottata.

$C^{20}H^{14}O^{6}$ Zwenger
$C^{17}H^{14}O^{7}$ Neubauer
$C^{15}H^{14}O^{6}+2(H^{2}O)$ Kraut e V. Delbrück
$C^{15}H^{14}O^{6}$ Hlasiwetz e Malin

D'altra parte, secondo le determinazioni di Alb. Rack e P. Schützenberger, la formola più precisa di tutte potrebbe essere $C^{15}H^{14}O^{6}$, e secondo J. Loewe (1869) $C^{15}H^{14}O^{6}$.

Preparazione — Per ottenere la catechina si fa macerare il catechù, o il gambier nell'acqua per 24 ore, acciocchè si sciolga il tannino, il residuo si tratta con otto volte il suo peso di acqua bollente, dalla quale col raffreddamento si depone la catechina impura. Questa si discioglie nell'acqua bollente, e si decolora con carbone animale gli levati, oppure si aggiunge alla sua soluzione acetato basico di piombo in tal quantità da precipitare tutte le materie brune, poi si filtra, e si termina di precipitare col solito acetato di piombo, si raccoglie e si lava il precipitato, che infine si scompone con acido solfidrico: il precipitato ocre si tratta con acqua bollente per sciogliere la catechina, che poi cristallizza col raffreddare del liquido. Affinchè si possa ottenere un prodotto incolore, bisogna adoperare ogni cura per evitare che esso non possa appropriarsi neppure tracce di ferro, di calce, nè di alcali, inoltre bisogna fare uso di carta da filtro lavata con acido cloridrico.

Proprietà — La catechina cristallizza in aghi fini bianchi o setacei, è pressochè insipida, e neutra alle carte reattive, 1133 p. di acqua a 17° sciolgono 1 p. di catechina, invece alla stessa effetto bastano 2 p. di acqua bollente, 5 e 6 di alcole freddo, 2 e 3 di alcole bollente, 120 p. di etere freddo, e 7 e 8 p. di etere bollente. Essa contiene 13,9 per 100 di acqua di cristallizzazione che perde a 100°, fonde a 217°: a temperatura più elevata si scompone dando origine a pirocatechina $C^{12}H^{6}O^{4}$, ed altri prodotti.

Per l'azione dell'acido solforico allungato e bollente o dell'alcole saturo di gas acido cloridrico la catechina si trasforma in una materia bruna, insolubile nell'acqua e nell'alcole, che sembra si produca per la eliminazione di due molecole di acqua dalla catechina, e che da Neubauer venne detta *catecuretina*, perciò si rappresenta colla formola $C^{15}H^{12}O^{5}$. Ma secondo Loewe (1869, dovrebbe rappresentarsi con la formola $C^{15}H^{12}O^{6}$, giacchè nel tempo in cui formasi la catecuretina si produce anche dell'acido cattotannico. La catechina trattata con soluzione acquosa di bromo diviene rossastra ed insolubile nell'acqua, trasformandosi, secondo Kraut e G. von Delbrück (1863), in *bromocaterecretina* $C^{15}H^{8}Br^{4}O^{6}$.

La catechina (come anche il catechù) fusa con potassa caustica (nel rapporto di 1 a 3) si idroppa in acido protocatechuico e in floroglucina con svolgimento d'idrogeno libero, e certamente con assorbimento di ossigeno (Hlasiwetz e Malin 1865)

$$\underbrace{C^{15}H^{14}O^{6}}_{\text{catechina}} + \underbrace{O^{2}C^{7}H^{6}O^{4}}_{\text{ac. protocatechuico}} + \underbrace{2(C^{6}H^{6}O^{3})}_{\text{floroglucina.}}$$

In una soluzione di catechina l'acetato di piombo produce un precipitato molto alterabile, che diviene bruno nel secarsi, a cui si può assegnare la formola $C^{15}H^{12}Pb''O^{6}+2(Pb''O^{2}H^{2})$, oppure con maggiore probabilità $C^{15}H^{12}Pb''O^{6}+Pb''O^{2}H^{2}$.

La catechina scaldata per alcune ore a 190° con cloruro di benzoile si trasforma in una massa bruna, composta di due corpi, uno dei quali solubile nell'alcole si precipita colla acqua nella forma di fiocchi bruni, e l'altro è completamente insolubile nell'alcole (Schützenberger e Rack, 1865), che potrebbero essere il primo un derivato benzoico della catechina, e il secondo un derivato benzoico della catecuretina.

La catechina scaldata a 100° con acqua e triclorido di fosforo si converte in una sostanza gialletta, elastica, insolubile nei ramoni solventi, perfino nell'acido acetico cristallizzabile, che solamente la regenera: a pare si produce per sottrazione di un atomo di ossigeno dalla catechina, e perciò la sua formola sarebbe $C^{15}H^{14}O^{5}$ (Schützenberger e Rack).

Se disciogliesi a caldo la catechina nell'anidride acetica, si aggiunge bicarbonato di barite, e dopo dell'acqua, si precipita una sostanza bianca, insolubile nell'acqua bollente, che, purificata, fonde poco

sopra a 100° c., e sembra somministrare $C^{14}H^{10}O^{6}$. Il bicromato potassico e l'acido nitrico la convertono in materie brune amorfe ed insolubili. Quella ottenuta con bicromato viene dall'acido nitrico sviluppato trasformata in acido ossalico, e si rappresenta con la formula $C^{14}H^{10}O^{10}$. L'acido nitrico concentrato somministra un prodotto somigliante all'acido picrico.

La colorazione della catechina mediante coll'ossido degli alcali e dei loro carbonati, ancorchè eseguita dall'aria diventando rossa e poi bruna, forse perchè in tal caso ha luogo formazione di acido gallico e rubinico, e sopra siffatta proprietà si fonda l'applicazione che si fa del catecù all'arte tintoria.

La catechina forma un precipitato ed un liquido verde scuro con cloruro ferrico, verde-nero e violaceo con solfato ferroso-ferrico, bruno nero con solfato di rame, riduce i sali d'argento, di oro e di platino, in ispecie col tempo e coll'intervento del calore, ma non precipita le soluzioni di gelatina, di amido, di tartaro emetico, nè quelle degli alcaloidi. Essa anzichè ammoniaca, ma non forma composti definiti colla base.

Acido rubinico. $C^{14}H^{6}O^{8}$ (Svanberg). — Poco innanzi abbiamo detto che per l'azione dell'aria la soluzione della catechina in un carbonato alcalino si colorava di rosso scuro; ora aggiungeremo che da quel liquido colorato l'acido cloridrico fa precipitare fiocchi rossi di acido rubinico, che facilmente anche da sè annerisce. Esso forma sali rossi, pure alterabili; quello di potassio è solubilissimo nell'acqua, ma non solubile nell'alcole, e precipita i sali metallici in rosso.

L'acido rubinico secco nel vuoto, ma già alterato, contiene C = 61,04 H = 4,21 per 100 (Svanberg).

Acido gallopicrico $C^{14}H^{6}O^{8}$ (Svanberg). — Sostanza nera, insolubile nell'acqua fredda e nell'alcole, solubile nell'acqua calda, che si ottiene combinata alla potassa scaldando la catechina nella lessiva di potassa caustica e abbandonando il liquido a contatto dell'aria. Tale composto alcalino è solubile nell'acqua, ma non nell'alcole, e dà precipitato nero con la maggior parte dei sali metallici.

CATECU. CATTU. TERRA GALLUCA (*chim. gen.*). — Nel commercio delle droghe col nome di catecù, di cattù, di caccù, ed anche di terra gallucca (il quale ultimo nome implica due errori, giacchè non è questo un corpo terroso, nè esso viene dal Gangetico) si conosce un estratto secco astringente, che proviene principalmente dall'*areca catechu* W., e comunemente *catechu di Lagnon*, ma è somministrato anche dall'*acacia catechu* (palma) e da altre piante diverse, e siccome se ne conosce molta varietà e di differente aspetto, spesso si confonde questo con altri molto confacenti, come col *gambier*, che si ottiene dalla *nauclea gambier* Hunter delle rubiacee, col *chou* dato dal *pterocarpus marsupium* Roxb. e dalla *butea frondosa* Roxb.

Si fabbrica il catecù nelle Indie Anche cuocendo i ramoscelli della pianta e la parte interna del tronco quando contengono molta sola nell'acqua, colando il decotto e poi evaporandolo fino a consistenza di estratto, e non rare volte per sollecitarne l'addensamento si si aggiunge segatura di legno e farina, oppure si scola la parte liquida, infine l'estratto ottenuto si riduce in forma di pani e si lascia seccare al sole.

Il catecù varia di forma e di aspetto, a seconda dei luoghi, del tempo e del modo con cui è preparato; in generale però possiede un colore scuro, è opaco e secco, e non si fonde col riscaldamento, ha rottura granulare lucente, assai compatta, sapore sapido astringente e manca affatto di odore.

Le principali qualità del catecù sono le quattro seguenti:

1° *Catecù del Pegù.* — Questo è il vero catecù, e a noi proviene dal Pegù come da Singapore, ove si estrae dal legno dell'*areca catechu*. I suoi pani sono avvolti qualche volta dalle foglie della *nauclea Brunonis* Wall. Ha forma di pani rettangolari rotondati, oppure di palle di masse conche o tronco-coniche, il suo sapore astringentissimo è assai amarognolo, cede all'acqua circa la metà del proprio peso di materia estrattiva, e all'alcole più di due terzi di materia resinosa. È da osservare che contiene fino al 57 per 100 di acido tannico.

2° *Catecù del Bengala.* — Ha la forma di pani cubici, alquanto ingrossati, è pulito all'esterno, nell'interno offre alcune strie grigiastre, alcune altre brune, e si può anche decidere a fondo col microscopio vi si vedono molte cristalli di catechina. Questa qualità è assai decorata rara, e sembra preparata con i frutti dell'*areca catechu*.

3° *Catecù bruno di Bombay.* — La forma di questo è varia, se ne ha in grossi pani parallelepipedi, e in pezzi rotondati. Ha però colore bruno o bruno rosso, sapore mediocremente astringente, è poco incrostato, e forse è preparato con poca cura.

4° *Catecù bianco affumicato.* — Così vien chiamata una varietà commerciale di catecù che si presenta in pani deformati, pesanti e neri al di fuori, biancastri all'interno, ma che pel contatto dell'aria divengono poi rossi nella frattura, ha sapore terroso, un po' dolciastro ed anche empireumatico.

Composizione chimica. — Davy (1803) e Berzelius trovarono nel catecù una varietà di tannino che descrissero sotto il nome di acido *catechuico*. Nees e Sembach si convinsero quasi un precipuo immediato cristallizzabile detto appo *catechina* oltre di che nel catecù si trova molta materia estrattiva, sostanze brune, mucilaggine e corpi insolubili, tra i quali silice e carbonato calcareo. Stenhouse, Stenhouse,

d'altra parte, che nelle diverse specie di catechi si trovino mescolati due acidi omologhi all'acido protocatechico, che ogli distingue con i seguenti nomi:

Acido protocatechico $C^{7}H^{6}O^{4}$
— dentocatechico $C^{8}H^{8}O^{4}$
— tritocatechico $C^{9}H^{10}O^{4}$.

Questi due acidi si separerebbero difficilmente perchè dotati di proprietà molto simili: attirerebbero facilmente dall'aria ossigeno per convertirsi in materia gialla poi bruna e nera, cristallizzerebbero con una molecola di acqua, sarebbero poco solubili come l'acido protocatechico, e per azione del calore darebbero pirocatechina. Ma, se dobbiamo dire il vero, essi come specie chimiche ancora non sono bene studiati e distinti.

Lowe (1869) dava parte dei catechi insolubili nell'alcole ricavò coll'alcole acidulato con acido solforico la *monometanidrotetrine* $C^{10}H^{10}O^{4}+{}^{2}/_{3}H^{2}O$, e la *monometanotetrine* $C^{10}H^{10}O^{4}$. Inoltre *confermò* la osservazione già fatta da Runge, che il catechù contiene una base combinata col acido tannico.

Falsificazione. — Si falsifica il catechù con estratto astringente indigeno, fecule, argilla, resinate e sabbia. Il catechù per tal modo adulterato contiene meno tannino di quello puro, e con il cloruro ferrico produce un precipitato verde abbondante, mentre quello genuino dà precipitato scarso e nero violaceo. Del resto il sapore, l'odore e le esterne apparenze del catechù adulterato lo fanno, a chi ha un po' di pratica, abbastanza facilmente riconoscere per sempre, è di colore più scuro del genuino, e il suo sapore astringente non segue mai il dolcastro. L'amido si può facilmente scoprire trattando prima con acqua ed alcole, e poi con tintura di iodio, ma giova ricordare che spesso vi è aggiunta della farina anodacea anche nei luoghi di origine. Più sicura è la ricerca delle materie inorganiche, delle quali non deve sommontare un buon catechù più del 7 all'8 per 100, allorquando venga calcinato.

Usi. — Il catechù si adopera in medicina come astringente e tonico, ed per uso esterno come cicatrizzante in lozioni, ecc. Nelle arti serve qual materia tintoria e conciante, e da poco in qua si usa anche per impedire la formazione del tartaro calcareo nelle caldaie a vapore.

CATLINITE (chim. min.). — Varietà di argilla indurata, simile alla scoleite per carattori, giacimento ed applicazioni. È in masse poco omogenee rosse, variegate, granulari, sedimentarie. Si può tagliare col coltello e segare in lamine ed è suscettibile di un bel polimento. Durezza = 2 — 3, peso specifico = 2,54. Secondo Catlin costituisce strati pressochè orizzontali ed assai estesi. Nel paese degli Indiani Sioux, all'ovest del Mississippi, si raccoglie per fabbricarne le pipe, al pari della scoleite. La catlinite è stata analizzata da Jackson (I), e da Thompson (II):

SiO^{2}	48,2	56,11
$Al^{2}O^{3}$	29,2	17,31
$Fe^{2}O^{3}$	5,0	6,96
MnO	0,6	(KNa)O 12,48
MgO	0,0	0,20
CaO	2,6	2,10
$H^{2}O$	8,4	4,59
	99,0	99,81

CATRAME (agl. *Tar*, ted. *Theer*, franc. *Goudron*) (chim. tecn.). — Si dà il nome di catrame alla parte condensabile più pesante, che si produce nella distillazione dei corpi organici e dei minerali bituminosi. È una materia talor bruna, talor nerissima e lucente, ricca di sostanze grasse ed oleose, e di odore acuto ed aromatico e di composizione oltremodo complessa. Ricavesi il catrame per lo più come prodotto secondario di due operazioni industriali, cioè: la preparazione del gas illuminante e la carbonizzazione del legno e della torba in vasi chiusi.

Quantunque posseggano molti caratteri fisici e chimici comuni, esistono tuttavia differenze grandissime di composizione tra il catrame dei materiali organici vegetali (legno, torba, ecc.) e quello dei combustibili fossili e dei materiali bituminosi (litantrace, lignite, schisti, ecc.), e questa differenza si manifesta, oltre tutto, nel carattere di acidità che sempre si osserva nel catrame delle sostanze vegetali, e nella reazione costantemente alcalina di quello che ricavasi dalla distillazione dei combustibili fossili e dei materiali dell'organismo animale.

Noi possiamo distinguere i numerosissimi composti che trovansi nel catrame, qualunque sia la sua origine, nelle seguenti principali specie: idrocarburi neutri, liquidi e solidi; alcoli; eteri; acidi e basi, unitamente a resine ed a prodotti empireumatici di composizione indeterminata. Sottoponendo il catrame ad una prima distillazione otteniamo un prodotto ed un residuo: nel primo si concentrano gli idrocarburi liquidi, e quindi più volatili, insieme agli alcoli e agli eteri, nel secondo rimangono gli idrocarburi solidi, frammisti a materie pecose di composizione indeterminata ed in parte distrutte dal calore.

Con una distillazione frazionata, i costituenti più volatili del catrame si possono separare in abbastanza porzioni, aventi un punto di ebollizione determinato e costante. Per ottenere in istato di purezza questi diversi prodotti si tratteranno prima cogli acidi diluiti, oppure, secondo il consiglio di Hofmann, con gas acido cloridrico, e ciò allo scopo di eliminarne i costituenti basici. I differenti alcoli po-

tenuto allora usare separarli gli uni dagli altri o con distillazioni frazionate, ovvero con frazionate precipitazioni dei rispettivi sali platinici. Gli idrocarburi liquidi, così liberati dai composti basici, si scaldano con acido solforico concentrato, il quale distruggerà la maggior parte dei materiali empireumatici, estranei affatto alla loro composizione. Quanto ai prodotti acidi, che possono trovarsi nelle diverse porzioni distillate, si potranno separare per mezzo degli alcali minerali. La potassa caustica, infatti, forma col creosoto ed il fenolo un composto cristallizzato, che dà modo di sceverarli dai rimanenti. Il biossido di potassa ed il latte di calce sono anche sovente impiegati per togliere dagli idrocarburi liquidi i materiali bituminosi e resinosi da cui sono imbrattati. La separazione degli idrocarburi sendo si eseguisce o con distillazioni frazionate, o con metodi di altra natura, così, Mansfield, sottoponendo ad un freddo di —10° la porzione dell'olio leggiero del catrame che bolle fra 80 e 90°, riuscì a separare cristallizzata la benzina dagli altri olii idrocarburati. Gli idrocarburi appartenenti alla formula generale C^nH^{2n} si possono convenientemente separare da tutti gli altri se si combinano col bromo e si trattano poi col sodio i rispettivi composti bromati. Gli idrocarburi della serie benzenica C^nH^{2n-6} si separano invece facilmente dalla miscela in cui si trovano frammisti, convertendoli nei rispettivi derivati nitrici.

Catrame di litantrace. — Si presenta nella forma di materia oleosa alquanto viscida, di colore tra il bruno ed il nero e di odore caratteristico. La sua densità è maggiore di quella dell'acqua (varia, per lo più, tra 1,20 e 1,25). Si condensa nuotando e contemporaneamente ad un altro prodotto secondario della distillazione del litantrace, cioè le acque ammoniacali. La composizione di questo catrame non è sempre costante, siccome quella che può essere in modo sensibilissimo modificata, secondo la natura dei carboni distillati e la temperatura a cui si operò la distillazione. Il quantitativo che si produce può variare altresì grandemente, si ammette, in generale, che il cannel-coal produca una maggiore quantità ed una migliore qualità di catrame che non il litantrace grasso. Il prodotto di catrame dall'ordinario litantrace grasso varia in media dal 4 al 5 per 100. Una temperatura di distillazione poco elevata è favorevole sempre alla produzione del catrame, a scapito però, naturalmente, della produzione del gas. Il catrame del gas non contiene talvolta che piccolissima quantità di paraffina, ma è sempre, per compenso, più o meno ricco di naftalina.

Il catrame del gas sottoposto a distillazione dà origine ai seguenti prodotti, che in ragione del loro diverso grado di volatilità si sviluppano nell'ordine stesso in cui sono disposti nella tavola seguente:

	Composizione	Punto di ebollizione
Benzina	C^6H^6	80°—81°
Parabenzina	C^6H^6	97
Toluene	C^7H^8	110
Picene	C^8H^5Az	115 (120)°
Xilene	C^8H^{10}	126
Picoline	C^6H^7Az	133
Cumene	C^9H^{12}	148
Lutidina	C^7H^9Az	154
Cimene	$C^{10}H^{14}$	170
Collidina	$C^8H^{11}Az$	179
Anilina	C^6H^7Az	182
Acido carbolico o fenico	C^6H^6O	184
Parvolina	$C^9H^{13}Az$	188
Cordina	$C^{10}H^{15}Az$	211
Naftalina	$C^{10}H^8$	212
Rubidina	$C^{11}H^{17}Az$	230
Leucoline (chinoleina)	C^9H^7Az	239
Criptidina	$C^{11}H^{19}Az$	256
Lepidina	$C^{10}H^9Az$	260
Paranaftalina	$C^{11}H^{10}$	300
Paraffina	C^nH^{2n}	310
Antracene	$C^{14}H^{10}$	
Crisene	$C^{18}H^{12}$	

L'industria non si preoccupa minimamente di estrarre dal catrame allo stato di purezza tutte queste sostanze: suo unico scopo è di separarle dalla materia prima in più gruppi, e d'ordinarle in due, l'uno più leggiero, l'altro più pesante dell'acqua. Vedi il lettore, per più ampi ragguagli sopra questi prodotti della distillazione del catrame, l'articolo BENZINA COMMERCIALE.

Fra le applicazioni diverse del catrame di carbon fossile è d'uopo citare anzitutto il suo impiego diretto come combustibile nei forni a gas. La Società Continentale del gas a Dessau (Germania) ha già introdotto da più anni nelle sue officine questa maniera di riscaldamento. È segnatamente nelle officine di Brema che i distintissimi ingegneri Hoen seppero spingere questa pratica ad un grado di perfezionamento che in nessun altro sito potè finora essere raggiunto. Colla disposizione dei forni a catrame di Brema un chilogr. di questo combustibile corrisponde sempremai a due chilogrammi di coke. Il Fehnderich, direttore dell'officina di Gandersdorf, in cui si pratica pure l'uso esclusivo del catrame pel riscaldamento delle storte, fece osservare che la qualità del catrame influisce moltissimo circa ai risultati. Egli osservò, infatti, che l'impiego del catrame molto denso fornisce cattivi risultati, e che un chilogr. di questo catrame corrisponde appena ad un chilogr. di coke, mentre che l'uguale quantità di catrame liquido può equivalere sino a chilogr. 3,25 di coke. Stando al suddetto, la piccola quan-

tità d'acqua, che può essere contenuta nel catrame non nuoce per nulla alla bontà dei risultati.

Il catrame del gas trovò ancora in questi ultimi tempi un'applicazione importante nella fabbricazione dei materiali di copertura degli edifizi: vogliamo alludere al cartone ed ai tessuti catramati. La miglior pasta di carta per la fabbricazione di questo genere di coperti è quella della carta ordinaria che si fa disseccare all'aria e che si fa poscia bollire nel catrame. Alcuni impiegano anche la carta già ridotta che immergono nel catrame caldo e che compressano in seguito per eliminare l'eccesso del catrame: in questo caso però la compenetrazione non può riuscire mai così perfetta come nella carta preparata colla prima maniera. Per la fabbricazione del feltro catramato si trae profitto dei rimasugli lasciati dai tessitori e dai setaioli, i quali vengono impregnati a dovere di catrame, si ottiene così un tessuto sufficientemente molle ed elastico e strafogo per eccellenza.

Fra i varii tentativi d'impiego di cui fu oggetto il catrame non bisogna dimenticare quello della sua applicazione alla fabbricazione del gas: è d'uopo però che si aggiunga, non essere finora raggiunto alcun risultato veramente economico. Esistono bensì in gran copia gli attestati di privativa in cui si ha la pretesa di aver risolto il problema, ma nessuno finora fu trovato suscettibile di applicazione veramente industriale.

L'uso del catrame per l'untumatura del legno, del ferro e delle costruzioni ordinarie con mattoni è da tutti conosciuto. Si osservò tuttavia che per il legno pare l'untumaco meno adatto, è, per contro, vantaggiosamente per proteggere contro l'umidità i muraglie di mattoni, a condizione però che siano ben secchi prima di applicare la spalmatura. Per metalli, pel ferro e per le ghise in ispecie, è un intonaco preziosissimo, alla condizione che vi si applichi a caldo.

Nell'agricoltura impiegasi con vantaggio il catrame per la distruzione dei diversi animaletti nocivi, e contro i parassiti delle piante. Così si proteggono queste ultime contro le lumache e le formiche, circondandole alla base con alquanto di terra con un stato mescolato, è per 100 circa di catrame. Per certi parassiti radicali dei tronchi legnosi, conviene togliere la corteccia delle parti interessate, e sul legno così scoperto spalmare il catrame. Fu anche trovato rimedio efficacissimo contro le malattie delle patate: e nella Scozia usasi ancora attualmente di aggiungere una certa quantità di catrame alla malattia che si desina poi sempre delle patate.

Catrame del legno e della torba. (Vedi Torba.)

CATRAME (COLORI DERIVATI DAL) (chim. tecn.). — Allorquando si sottopongono alla distillazione secca i combustibili vegetali e fossili, si ottiene, fra i vari prodotti, una mescolanza liquida di più materie, che per lungo tempo si tenne in pure pregiu, dacchè non se ne faceva applicazione nelle industrie, e che però aveva solo qualche valore per le ricerche scientifiche nei laboratori di chimica. Se non che, tutto ad un tratto acquistò un'importanza capitale per la scoperta fatta da Perkin, il quale scoprì trovato una materia colorante dell'indaco, per farne l'applicazione industriale, la condotta a cercare d'onde si potesse ottenere questi alcaloide a prezzo modico, acciò il suo colore non fosse rifiutato nella tintura come di un costo troppo caro.

L'indaco dapprima si estraeva dall'indaco, e naturalmente risultava molto costoso. Perkin tentò di separarla dai prodotti del catrame di carbon fossile, sperando gli fosse che vi era contenuta; ma, per quanto vi si impegnasse, non riuscì a purificarla, se non superando gravi difficoltà, per cui vide essere impossibile di conseguirla a condizioni ragionevoli. Fu allora che si volse a estrarla da un altra sorgente, cioè dalla naftalina, e di fatto riuscì a raggiungere il problema procedendo per tal via. Ora, dacchè la naftalina è un facile derivato della benzina che si riconosce pure nel catrame del carbon fossile, e può riprodursi che non sia l'indaco, se venne che ad essi si ebbe nuovamente ricorso per ottenere la sostanza desiderata (vedi BENZINA COMMERCIALE).

Se frattanto i chimici colle loro ricerche pazienti e delicate volte ad scopo scientifico, non avessero studiato la composizione intrinseca dei catrami e determinato i varii prodotti, la scoperta di Perkin sarebbe rimasta probabilmente per lungo tempo infruttuosa, e non sarebbe giunta a fornire in brevi anni l'arte tintoria di un numero ragguardevole di materie coloranti eccellentissime, di grande bellezza, che uguagliano e superano la volta quelle tra le più apprezzate che erano già in uso. Vogliamo adunque quanto possano giovare le indagini teoriche per gli usi della pratica, e come non si possa mai dire che i loro risultati non sono che di un interesse speculativo, perchè quando meno si crede, nasce il caso in cui le cognizioni acquistate su di una scienza, e che parevano soddisfare unicamente la curiosità dello scienziato, diventano vantaggiose tra le mani dell'industriale.

Dapprima i colori che si producono da taluna delle materie del catrame si restringono a quelli derivati dall'indaco, di modo che il solo catrame di lignite giovava a tale scopo, e la sola benzina si era adoperata, ma posteriormente nuove ricerche condussero a riconoscere che non solo altre materie dello stesso catrame potevano fornire dei colori, ma che pure se ne potevano fabbricare dal catrame del legno e da qualche altra sostanza non appartenente alla famiglia del catrame. Laonde apparisce, come il soggetto si andò via via estendendo, ed è probabile che si ritro-

dori anche di più per l'incaut, dacchè i chimici e gl'industriali ad una volta si diedero a moltiplicare i tentativi in ordine ad un tal genere di ricerche.

In varii articoli già pubblicati in questa opera fu trattato di argomenti che si riferiscono alla presente materia, onde in ANILINA (chim. per.) fu studiata la natura di detta alcaloide, in ANILINA (PREPARAZIONE DELL' (chim. industr.) fu esposto come si fabbriche ad uopo industriale, ed in BENZINA COMMERCIALE si trattò delle varie materie che costituiscono il catrame ordinario del minerale (vedi pag. 97 del terzo volume), dell'estrazione degli oli leggieri, e benzine e benzoli dal medesimo (p. 101.), e della trasformazione della benzina in nitrobenzina a pag. 111 e seguenti. Per conseguenza noi rimanderemo il lettore ai luoghi citati, per quelle cognizioni che vi furono esposte e che gli potranno occorrere nel corso delle cose che verremo dicendo.

I colori dal catrame si ottengono: 1° dall'anilina, derivata dalla benzina, 2° dalla naftalina, altro dei prodotti che si riscontrano nel catrame del bitumine, 3° dal toluene, 4° dalla paranaftalina, ed antracene, altro prodotto dello stesso catrame, 5° dall'acido fenico e dal cresote.

Vi sono anche colori che non derivano dai catrami, e di cui si accennerà in luogo debito.

COLORI DALL'ANILINA E DA' SUOI DERIVATI.

Sono molto numerosi, taluno di essi fu già studiato in modo da saperne la natura, ma tant'altri sono appena noti scientificamente. Viene di ciò che non si potrebbe distribuirli a seconda di una classificazione metodica, e che si è costretti per conseguenza ad esaminarli con un ordine arbitrario, talvolta riferendosi al genere del colore, e tal altra al modo della loro derivazione. Chiameremo a classifica a norma del colore, cioè in *rossi*, in *azzurri*, in *gialli* ed *arancioni*, in *viola*, in *verdi*, in *bruni*, in *neri* ed in *bianchi*.

Schutzenberger li distribuisce in altra maniera: in *viola di anilina* e *viola di malvina*; in *rosso di anilina* e *viola di rosanilina*; in *azzurri* e *viola di rosanilina*, derivanti da questa base per sostituzione a parte dell'idrogeno di alcuni radicali alcolici; in *verdi* e *gialli di rosanilina*, che si ottengono con reazioni speciali; in *nero d'anilina* e *verde della China* e *smeraldino*, in altre materie colorenti diverse, di natura indeterminata, che si ingenerano in certe circostanze particolari, e che sono talvolta prodotti secondarii delle reazioni principali.

Nel *Dizionario di chimica* del Wurtz la classificazione segue un ordine alquanto diverso, essendovi i colori dell'anilina distribuiti nel modo seguente:

1° Colori viola fabbricati direttamente coll'anilina (mauveina, viola di Williams, viola di Parigi, malvanilina).

2° Rosanilina e rosso di tolueno;

3° Viola, azzurri e verdi derivati dalla rosanilina;

4° Nero di anilina;

5° Gialli e bruni di anilina.

Lo sviluppo industriale che ha dato all'anilina, come generatrice di materie colorenti, crebbe in questi ultimi anni a tal punto, che nel 1867 fu calcolato in 60 milioni circa per anno la fabbricazione attualmente circa 10 000 chilogrammi di anilina al giorno in Europa. Essendosi perfezionati i metodi di estrazione di questa sostanza, ne venne che il prezzo a cui si vende ribassò in maniera considerevole, tanto che mentre nel 1858 si amerciava dalla 40 alle 50 lire per chilogrammo, al presente si dà per sole 3 lire.

I. Colori viola.

Viola di anilina. — I viola che useremo per descrivere si preparano direttamente dall'anilina, e sono molto numerosi. Tratteremo dei principali, come di quelli che acquistarono stabilmente una certa importanza industriale.

Malvina di Perkin, o *anilina*, *rosolana*, *mauveina* e *viola di Perkin*. — Fu scoperta da Perkin, nel 1856, in Inghilterra, ed il processo che egli dapprima usò si mantiene ancora il più apprezzato, sebbene vari chimici tentassero di modificarlo od anche di mutarlo interamente. Consiste nel mescolare anilina ed acido solforico nelle proporzioni convenienti per formare il solfato di anilina, mescolarvi dell'acqua e scaldando a bollitura entro acqua calda, finchè l'anilina sia disciolta interamente. In una seconda caldaia si scioglie del bicromato di potassa, e quando i due liquidi sono raffreddati, si mescola la mescolanza in un tino di dimensioni sufficienti perchè siano contenuti ambedue. Si lasciano a sè per un giorno o due, tempo nel quale depongono una materia nera in polvere finissima, che si raccoglie sopra larghi feltri, e lava con acqua, affine di separarne le materie saline, e si secca a 100°. La materia secca ha l'aspetto di una polvere di un nero di fuligine, non troppo bello, la quale contiene, oltre alla malvina, varii prodotti secondarii, tra cui è una specie di resina bruna, difficile da esserne separata, perchè solubile in quasi tutti i liquidi in cui si scioglie la materia colorante.

Per riuscire nella purificazione fa d'uopo che si tratti col petrolio di catrame, solo veicolo in cui si scioglie la resina, senza che vi si sciolga la materia colorante. Il residuo insolubile del trattamento col petrolio è posto a svaporare, perchè svanisca quel tanto del liquido che gli rimane aderente, indi si fa digerire colla sporta di legno od alcole metilico, in cui esso si discioglie. Si pone a distillare la soluzione metilica per ricuperare il solvente adoperato,

e la malvona rimane colla forma di una massa fusibile, del colore del bronzo. La digestione col petrolio e coll'acido nitrico devono eseguirsi in recipienti chiusi, con forte pressione, oppure aperti e comunicanti con un apparecchio di condensazione, e ciò affinchè non si abbiano perdite considerevoli di solventi, con che il prezzo del colore verrebbe troppo elevato. Ma per operare con tali apparecchi si hanno gravi difficoltà da superare, in ispecie per mantenere perfettamente chiuse le giunture e gli altri fori che sono necessarii, onde il Perkin trovò opportuno di modificare il suo processo, abbandonando l'uso del petrolio di catrame per la separazione della resina, e trattando la materia catramate greggia con alcool metilico diluito, il quale scioglie la malvona e lascia indisciolta la maggior parte delle sostanze resinose. Si opera in caldaia, si separa la soluzione della materia indisciolta. La prima si distilla per ricuperare la parte alcoolica, e la materia colorante resta sciolta nel residuo acquoso. Si filtra, si precipita con soda caustica, si raccoglie il precipitato su feltro e si lava con acqua, si lascia sgocciolare fino a consistenza densa, e poi si secca quando occorre (1).

La formazione della malvona, od anilina che si chiama, per la reazione del bicromato di potassa sul solfato d'anilina, avvenne con casualità, onde fu tentato da parecchi di fabbricarla con altri ossidanti, come, ad esempio, il perossido di manganese, l'ipoclorito di calce, il prussiato rosso di potassa, il cloruro di rame, ecc.

Bolley, Beale e Jackham, Lamb e Depouilly ne valutarono dell'ipoclorito di calce in soluzione.

Hay fece uso di 300 parti di perossido di manganese, 40 p. d'acido solforico monoidrato, diluito con 1400 p. d'acqua, e 50 p. di anilina. Per ottenere la reazione scaldò a 100°, agitando di continuo, finchè si formava precipitato.

Grevale Wickham fece agire insieme due soluzioni, una di permanganato di potassa e l'altra di solfato d'anilina prese in equivalenti per le due sostanze diluite. Nella reazione, oltre alla malvona, si forma una sostanza di rosso cremisi. Perchè il precipitato grezzo dapprima lavandolo con acqua, poi saccaroidolo, poverizzandolo e facendolo digerire nell'acetone di trementina o nell'olio volatile di gomma elastica.

Prese in esame del bicromato di piombo in proporzione di un equivalente, che aggiunse ad una soluzione acquosa bollente di un equivalente di anilina per due di acido solforico diluito in 20 volte il peso dell'anilina, essendo il liquido quasi scaldato a 100°. Il bicromato di piombo era anche umido e preparato per mezzo del nitrato del cloruro di calce sull'acetato del detto metallo. È conveniente di operare in apparecchio distillatorio, affine di condensare i vapori d'anilina che sfuggono durante lo scaldamento. Compiuta la reazione si filtra il liquido, gli si aggiunge della soda caustica in lievi eccesso, e si distilla finchè sia ricuperata la maggior parte dell'anilina che non soggiacque alla reazione. Si raccoglie su feltro il precipitato, si lava con acqua fredda, si ripiglia con acqua bollente un po' acidulata coll'acido tartarico, si filtra la soluzione che contiene la materia colorante pura, che si precipita colla soda caustica. Si ottiene una materia di colore porpora cupo, a cui diede il nome di rosina. Facendo uso di due equivalenti d'anilina, di due di acido solforico e di venti di acqua, tenendo il liquido bollente, ed aggiungendovi un equivalente di perossido di piombo, preparò la malvona con altra materia di tinta, cui diede nome di porporina. Facendo poi uso di due equivalenti di perossido di piombo per uno di solfato d'anilina, ebbe una materia rossa, che chiamò roseina.

L'azione del cloro e dell'ipoclorito di calce sull'anilina può fornire maggior copia di colore violaceo che non sia col processo del bicromato di potassa, ma è da avvertire che il prodotto è di un tono più rossiccio e quindi minore riportarono. Nondimeno è seguito in alcune fabbriche, perchè si può vendere ad un prezzo meno elevato. Per ottenere nell'operazione, fra i vari metodi designati, si suole preferire quello che consiste nello sciogliere 100 chilogr. d'anilina in 100 chilogr. di acido cloridrico, diluendo la soluzione con 300 litr. d'acqua, ed aggiungendovi 6000 litri di un liquido contenente dell'ipoclorito di calce in tale proporzione che per ogni 100 litri di acqua si abbia 1 litro e mezzo di cloro. Le prime goccie che si versano dell'ipoclorito inducono una colorazione viola, e seguitando si forma un precipitato viola cupo, il quale consta della materia colorante quasi pura. Si raccoglie il precipitato su lana con acqua leggermente acidulata, e solachè il lavato appare incolore, si trasporta il precipitato su feltro a sgocciolare. In seguito, si tratta con un acido concentrato, per esempio l'acido solforico, e indi la soluzione si precipita con acqua alcalina o con acqua sola in gran copia. Altri preferiscono il cloro, che aggiungono ad una soluzione di acetato acido di anilina, e ne hanno dei liquidi viola da servire immediatamente per tingere la seta e la lana.

Smith mescolando ad equivalenti eguali prussiato rosso di potassa e solfato, ovvero cloridrato d'anilina, sciolti ciascuno in 10 parti d'acqua, e bollendo

(1) In tre tavole annesse al presente volume diamo 24 campioni di stoffe, tinte con colori principali ricavati dai prodotti del catrame. Siamo debitori al valente signor Carlo Ivo-Valle di Torino di averci a bella posta fatto tingere le stoffe nella propria officina, con che siamo certi di non porre sott'occhio ai lettori campioni non bene riuscenti. Pel modo di Perkin, vedi la Tavola I n° 1.

per metà ora, abbia una materia vellosa e verde di anilina.

Perkin reputa che i prodotti a cui qui accennammo ed altri che si incontrano per breve dicano prodotti inferiori a quelli che si ottengono col bicromato di potassa, e considera come assolutamente proibitivo quello che fu consigliato da Dale e Lyon in cui si fa uso del bicloruro di rame prodotto per doppia decomposizione nella monobase. È per ciò che lo descriveremo con qualche particolare.

Si prende un solo quintale d'anilina, sia solfato, nitrato, cloridrato od acetato, in proporzione di un equivalente e si fa agire con 6 equivalenti di bicloruro di rame, ovvero con una mescolanza contenente 6 equivalenti di un sale solubile del detto metallo (solfato, nitrato od acetato) e 6 a 12 equivalenti di cloruro di potassio o di sodio. Si fanno sciogliere le sostanze in 30 parti di acqua per una di anilina, si scalda a bollitura e si fa bollire per tre ore, con che si depone un precipitato di colore rupestrino, quasi nero, che si raccoglie su feltro e poi si lava con una debole soluzione di soda caustica o carbonata, finché il lavacro non contenga più di cloruro. Riagitando il precipitato con acqua calda si ha tenuta una materia purpurea, la quale si ottiene e concentrando per evaporazione o precipitandola coll'aggiunta di una grande quantità di sale. Dopo ciò raccogliendola nell'alcool il colore è un estratto di materie nella tintura. Il residuo che non si scioglie nell'acqua bollente va decantato a 100° e trattato più volte con alcool diluito e bollente, e infine aperto di legno di 0.95 di densità, finché sia discesa tutta la materia colorante. Si distilla in alambicco per evaporare la parte spiritosa, si ricolora la soluzione acquosa per precipitare il colore, si raccoglie il precipitato su feltro, si secca a 100° e si ridisciolga nell'alcool concentrato.

Ma anche il processo ora descritto non è da può entrare nelle fabbriche, conciossiachè sarebbe la preferenza a quello di Perkin colle modificazioni apportate da Girard e Tabourin. Ecco quale è il modo di operare.

Si prende 1 chilogr. di anilina, si tratta con un mezzo chilogr. di acido solforico diluito con due volte il volume di acqua, ovvero con 1 chilogr. di acido cloridrico ed in fine secondo Laurent e Castelhaz con 6 chilogr. di acido fosforico a 15° di densità diluito con 6 litri di acqua. Fatta la soluzione del Fuchsina nell'acido, si aggiunge una soluzione acquosa, concentrata a più possibile, di 1200 a 1300 grammi di acqua. Occorre in questa operazione di evitare un eccessivo aumento di temperatura. La reazione è a termine dopo circa ora tempo nel quale la mescolanza si è trasformata in una massa, sciroppata, contenente dell'acido di acqua, del sale di anilina ed una materia resinosa. Si lava con acqua fredda per togliere tutte le materie solubili, si tratta più volte con acqua bollente affine di sciogliere il principio colorante, mentre rimangono in mezzo insolubili le materie estranee. Si lasciano le soluzioni acquose e colorate e si decantano con grande accuratezza per indi precipitarle con un sale o con un acido alcalino, raccogliere il precipitato su feltro, lavarlo sgocciolare e amorcarlo in forma di pasta. Ad accertarsi bene poco, fa d'uopo che si ripeta più volte il trattamento descritto. Per ogni 100 chilogr. di anilina si ottengono da 75 a 90 chilogr. del colore in forma di pasta densa.

Schlumberger pubblicò varie date pratiche sul modo di preparare a malvone quale si segue nella fabbrica importante di Muller e Comp. a Rouen. Crediamo utile di riferirlo.

In un tino di 400 litri di capacità si mescolano a caldo 4 chil. di anilina e chil. 2 120 di acido solforico monoidrato; con lavarne aggiunti 60 litri di acqua. Si scalda con tubo di vapore fino alla completa soluzione del solfato di anilina e dopo il totale raffreddamento si versa in solido sciolto, ed agitando con mestatore freddo di chilogrammi 6 300 di bicromato di potassa in 40 litri di acqua. Si lascia a sè la mescolanza per 2 giorni, curando di agitarla di tempo in tempo, si empie il tino con acqua calda e si lava più volte il precipitato per decantazione, finché tutte le materie solubili siano tolte; si trasporta la posatura su feltri acciò si sgocciola, si lava con acido solforico a 2° di densità ed si ritorna con acqua fredda finché il lavacro è riposto tutto in grasso, al che occorrono da 8 a 10 lavacri. Si pone la materia lavata entro uno di estrazione e si versa dell'acqua e si fa bollire per due ore, sempre agitando. Si lascia sedimentare per una o due ore, si decanta il liquido color viola, si riprende la massa con altra quantità di acqua bollente e ciò può volte fino ad esaurimento. Si concentrano le soluzioni acquose bollenti concentrandole e si precipitano a caldo con un litro di soda caustica proveniente al carbonato di soda ed si ne marcia, perchè la precipitazione può prestare. Si lava il precipitato una o due volte coll'acqua calda, si stempera in un tentativo del suo peso di acido acetico, si riduciglia nell'acqua bollente in tino e parte si decanta sopra un feltro in un tino posto al disotto dell'altro, per riprecipitare colla soda.

Qualora si voglia guadagnare tempo in questa fabbricazione si opera su maggiore quantità di materia per esempio si scelgono 12 chil. di anilina, secondo la qualità, 8 ed 8 chil. di acido solforico, usando con 17 chil. di bicromato e adoperando tanto per solfato d'anilina quanto per bicromato 100 litri d'acqua. Si lava con quattro decantazioni il prodotto, si filtra, se ne fa l'esaurimento in grande

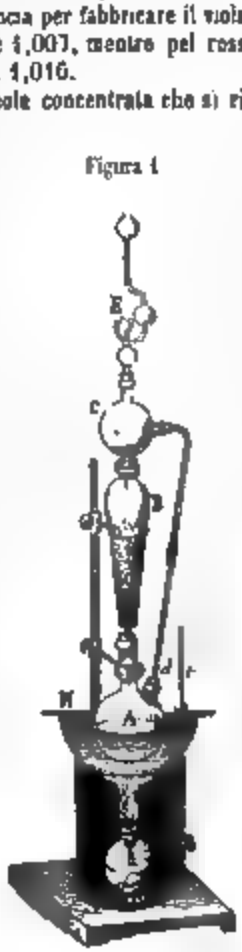
tini di 1200 litri di capacità, con otto bolliture consecutive, ciascuna di tre ore, infine si decantano le soluzioni viola entro un tino collocato al dissotto dell'altro, precipitando poscia colla soda caustica e purificando come fu detto.

L'esperienza fece conoscere che i colori più puri e la copia maggiore del prodotto si hanno allorchè si modera il più possibile la reazione del bicromato sul sale di anilina. Schlumberger si avvide che la quantità di colore riesce considerevolmente minore nell'estate, allorchè non si possono tanto raffreddare i liquidi quanto nella stagione invernale.

È cosa essenziale nella fabbricazione della malveina o viola d'anilina, che si scelgano le aniline di quella qualità che l'esperienza dimostrò più adatta. Quelle che sono acconcie pel color viola non darebbero utili risultati pel rosso; sono più pure ed hanno il punto di bollitura meno elevato. Il densimetro può fornire un criterio sufficiente per conoscere se una data anilina sia acconcia per fabbricare il viola; in generale deve segnare 1,007, mentre pel rosso suole segnare da 1,012 a 1,016.

La quantità di pasta viola concentrata che si ricava nella fabbricazione, se talvolta sale a 95 per 100 dell'anilina adoperata, non suol essere in media che del 70 per 100, e talvolta discende fino a 50 per 100. Un chil. di pasta corrisponde all'incirca a solo 100 gr. di prodotto secco, interamente solubile.

Figura 1



In qualche fabbrica, invece di trattare coll'acqua la materia derivante dalla reazione del bicromato, si fa seccare, si esaurisce coll'alcole entro un grande apparecchio conforme all'estrattore di Payen, che si usa nei laboratorii (figura 1), si ricupera per distillazione l'alcole che sciolse la materia colorante, si ripiglia l'estratto con acqua bollente, e colla soda si precipita la soluzione.

In alcune fabbriche, per avere la materia colorante più pura, sogliono discioglierla nell'acqua e indi riprecipitarla.

La malveina è, fra i diversi viola che si preparano dal catrame, quello che possiede più stabilità e che si conserva meglio alla luce. La proporzione che se ne ritrae dal catrame, considerato in complesso, è tenue assai, poichè da 10kil,340 di catrame grezzo non si ricavano che 7 grammi della materia colorante. Quantunque la proporzione sia molto tenue, come apparisce, nondimeno vi ha compenso, per la forza colorante straordinaria che possiede il prodotto, dacchè ne bastano soli 5 centigrammi per colorire 40 litri di acqua, che è quanto a dire che una parte può trasfondere la propria tinta a 630,000 parti di acqua.

La malveina od anileina si ha comunemente in commercio nello stato di una pasta bruna, la quale, disseccata, mostra de' bei riflessi iridescenti. Si trova anche cristallizzato, ed in allora è di un verde dorato splendidissimo. È poco solubile nell'acqua, che colora di un viola intenso; è solubile facilmente nell'anilina, nella glicerina, nell'acetone, negli acidi acetico e tartarico ed in altri acidi organici. È insolubile nel petrolio e nel solfuro di carbonio. Nell'acqua fredda è poco solubile e si scioglie meglio nella bollente. Sebbene da sola abbia colore viola cupo, nondimeno basta un acido qualunque per farla passare al porpora; lo stesso acido carbonico produce l'effetto.

È sciolta in azzurro dagli acidi minerali concentrati, senza soffrirne alterazione, tanto che, diluendo coll'acqua, riprecipita com'era. Si osserva che gli acidi cloridrico o solforico concentrati, dopo averla fatta passare all'azzurro, se aggiunti in copia maggiore, la volgono al verde, e l'acqua in allora dapprima la ritorna all'azzurro e in ultimo al viola.

In soluzione acquosa fatta a caldo, nel raffreddarsi si rappiglia in massa gelatinosa.

Quando è sciolta nell'acqua ne viene poi precipitata o dalle soluzioni alcaline, o da quelle dei sali alcalini neutri, o dai sali metallici. Non si combina cogli ossidi metallici per formare delle lacche.

Trattandola coll'acido nitrico e bollendo, forma un liquido giallo, e depone una polvere rossa poco solubile nell'acqua, e che cresce facendo svaporare il liquido.

Il cloro ne scolora la soluzione alcolica, e l'acido solforoso ne ripristina il viola.

Gettando la malveina su lastra metallica, scaldata fortemente, esala dei vapori violacei; ma non si può sublimare, neppure nel vuoto, poichè si scompone ad un grado di temperatura poco diverso da quello in cui incomincia a vaporizzare.

È solubilissima nell'acido acetico concentrato, e fu con questo mezzo che Scheurer-Kestner potè ottenerla cristallizzata per la prima volta; e quella

che si commercia formano in cristalli se è aperto l'acetato.

Gli agenti riduttori si comportano come fanno col l'indaco: cioè è da osservare che i solfiti e i sulfidi solfurosi non producono tale effetto. Per ottenere si non una mescolanza di rosso e di acido solforoso, occorre una mescolanza di protosolfato di ferro e di calce: occorre in la bere una soluzione acetica di un caso di rosso con bisolfuro di rosso si recuperata chiara e già priva d'aria. Il color porpora della malvona a poco a poco scomparisce e finalmente diventa di un bruno giallastro pallido. L'aria atmosferica in restituisce il colore di prima operando come ossidante: perciò nella esperienza fatta unito il tono chiaro quando si apre e si lascia penetrare l'aria, tosto la malvona si rincolora. Vi ha frattanto una differenza. Perkin tra la malvona e l'indaco nei fenomeni di sentoramento: chè indaco nel diventare incolore passa dalla insolubilità alla solubilità, mentre la malvona in ambedue i casi è sempre solubile.

Schunck Hestner studiò l'azione dei riduttori sulla malvona e vide formarsi tre sostanze diverse, una incolora, una gialla ed una rossa. L'incolora e la gialla riproducono il rosso quando si lasciano bollire coll'anilina: la rossa che deriva dalla sostituzione delle due prime non produce uguale effetto. Avendo egli fatto sciogliere la malvona nell'acido cloridrico, aggiungendo dello stagno si liquido passò dal arrosso al giallo manifesto. Aggiungendovi solo marmo ne ebbe un precipitato dell'apparenza del cromato di piombo da cui l'acido separò una materia gialla, lasciando indisciolto del stagno. Sciogliendo nell'acqua la materia gialla e trattandola cogli ossidanti acido nitrico, clorato di potassa, permanganato di calce si trasformò rapidamente in una materia rossa precipitabile dal solo marmo e dagli alcali. Moderando l'azione dell'acido nitrico con operare al bagno maria ed aggiungendo molto di acqua nell'atto in cui la soluzione apparisce azzurra, si riproduce il rosso, ad ammonia un corpo che molto gli assomiglia.

La materia gialla diventa color d'arancio e poi bruna al contatto dell'aria: dopo alcuni mesi è trasformata in una polvere bruna, solubile in rosso nell'acido acetico e nell'alcool e che tinta coll'indaco, non riproduce più il rosso, come dicemmo di sopra che avviene.

Sciogliendo il giallo nell'acido nitrico si tinge la lana e la seta in arancione, ma il colore stando all'aria volge al rosso vivace.

Quando si prende il giallo, derivante dall'azione dello stagno coll'acido cloridrico e si tratta coll'idrogeno solforato, il liquido lattiginoso rimane incoloro, e lasciato più mesi in contatto dell'aria passa al rosso e depone cristalli lucidi di colore amaranto, solubili nell'acido acetico e nell'alcool.

Wolcott e Schunck studiarono l'azione dei corpi ossidanti sulla malvona: il primo facendo agire il bromato di potassa sulla soluzione acetica ottenne una materia colorante rossa, ed il secondo l'ottenne col mezzo dell'acido nitrico e del cloro. Dupuy ben i apprezzarono industriali del nuovo colore, ottenendone di tono più vivo e non meno belli che quelli del cartamo.

L'indaco fatto agire sulla malvona la trasforma in una sostanza di un bigio purpureo, che fu pure applicato nella tintoria.

Varii chimici studiarono la composizione e costituzione chimica della malvona, e quali si sono i risultati sarà esposto in altro luogo sotto Materia.

Uso di metilanilina delle marche rosse di Parigi. — Lauth osservò che operando con tre agenti ossidanti sulla metilanilina fra l'acido arsenico e l'acido nitrico si ottengono dei colori rosso, solubili nell'acqua, e che forniscono nella tintoria dei toni di grandissima purezza. Ma essendosi riconosciuto che non resistevano all'azione dell'aria, come il rosso di Perkin, non furono apprezzati dall'industria, nonostante che belissimi.

Posteriormente Poirier e Chappat e poscia Hardy, ristudiando l'argomento riuscirono a preparare sostanze rosse ed azzurre senza passare per il tono rosso, valendosi dell'anilina e de' suoi omologhi, ed ecco in sostanza uno o due giorni d'istruzione con uno o due giorni di reducio metallico.

Per preparare la metilanilina industriale si scalda entro autoclave di ferro o di ghisa smaltata a smalto a temperatura di 250 a 300° una miscela di 100 p. di cloridrato d'anilina, tale che sia purificata dalla toluidina con 50 ad 80 p. di spirito di legno od alcole metilico mantenendo la digestione per tre o quattro ore. Si neutralizza con un alcali il prodotto della reazione che consta di una miscela di cloridrato di metilammina che vi è prevalente, con alcuni polimeri che si formano a quella temperatura. Si decompone con un alcali soda o potassa e si sottopone alla distillazione frazionata, rettificando più volte finchè si abbia un alcaloide che bolle da 198 a 205 ed è costituito essenzialmente dalla metilammina associata colla dimetilammina.

Poirier Chappat e Hardy per trasformare questo alcaloide in color viola, lo scaldano al bagno maria, in recipiente di ghisa smaltata, in mista di 100 p. con 80 p. di cloruro di potassa o 20 p. di iodio. La reazione comincia con lentezza ed occorrono parecchi giorni prima che sia compiuta. La materia è trasformata in un prodotto di un bel verde bronzato, insolubile nell'acqua, ma che si rende solubile qualora si ne separi iodo che le sta combinato. Trattasi a tale effetto con un alcali che trasforma l'iodo in iodoro e rende libera la materia colorante, senza che permanga si vuolga. Si lava replicate volte con

acqua, e lavata, la si aggiunge un acido, che può essere il cloridrico il solforico l'acetico ecc. con quale forma dei composti solubilissimi. Se filtra la soluzione, si precipita con soluzione bollente di sale marino e si ha per tal modo un prodotto verde durato di bellissima apparenza, che è quello posto in commercio. Digerendolo nell'acqua pura, essa vi si discioglie per intero.

Lauth fece conoscere non ha guari varie altri metodi per la preparazione del viola dalla melaniline, modificando il processo di Perrier Chappat e Bardy. Prende 10 p. della melaniline e la mesce con 3 p. di acido cloridrico e 200 p. di cobbia, scaldando da 100 a 120° per alcune ore. La materia si trasforma in una massa bruniccia da cui l'acqua estrae per soluzione il colore formatosi. Si può anche far uso di varie altri agenti per riuscire allo stesso effetto, come sarebbero il nitrato e l'acetato di bismuto di mercurio ed il bicloruro di rame.

Viola di cromoferrosa. — Perkin, operando coll'ossido d'etile sulla malvina o viola d'anilina, preparata col bicromato di potassa (vedi a pag. 14 e 16) ne ottenne un viola porpora di molto pregio, di cui si la grande uso al presente in Inghilterra, ed al quale si dà preferenza su le stamperie di tele a Rouen. Per prepararlo si prendono parti uguali di malvina e d'ossido di etile e si fanno digerire insieme in recipiente di vetro, perchè possa sostenere la temperatura dell'ebollizione per 4 a 5 ore. Compiuta la digestione si distilla a secco, affine di ricuperare l'ossido d'etile che non ebbe parte nella reazione. Si polverizza il prodotto che ne risulta, e si scioglie per bollitura in 16 a 20 p. di alcole. Si lascia in quiete per 24 ore, si filtra, e si ha il colore disciolto, pronto per la tintura.

Volendo una cadenza più al viola che al porpora, si tratta il prodotto della reazione con un alcali, indi si ripiglia con un acido e si riprecipita con un alcali. Non si hanno altri particolari nella descrizione che ne fu data dall'autore nella relazione della patente presa a Londra nel 1864.

Viola di malvaniline. — Dalla rosaniline si può passare a produrre delle materie colorante violacee, le quali non stanno al disotto di quelle che si estraggono con essa.

Girard e Delaire riuscirono a preparare la malvaniline, operando nelle condizioni seguenti:

Si prendono 100 p. di anilina che bolle fra 182 e 184°, cioè contenente circa 2 parti di anilina per 1 di toluidina, e si scalda a 170°, per 5 ore con 164 p. di acido arsenico sciroppato, contenente il 70 p. 100 di acido anidro. Quando si fa la macerazione di l'anilina coll'acido arsenico, si deve procedere con precauzione ed agitare di continuo, operando come per la preparazione della rosaniline (vedi più innanzi *Rosaniline*). Se ne ha una pasta cristallina rossigna, che si versa in grandi vasi di ghisa, scaldati in bagno d'olio sopra la volta di un forno o in altra maniera opportuna. Altri usano alambicchi di ghisa smaltata affine di raccogliere i vapori di anilina che sfuggono durante la reazione. Si esaurisce con acqua bollente il prodotto per separarne la rosaniline formatosi, e ciò che ne rimane contiene gli arsenati di malvaniline di violaniline e di cromotoluidina con varie impurità. Se si bollisce con soluzione debole di soda, indi si ripiglia coll'acido cloridrico debole ciò che non si sciolse. L'acido si impadronisce della malvaniline e della cromotoluidina. Per separare le due sostanze si aggiunge del sale marino alla soluzione, che fa precipitare il cloridrato di malvaniline, lasciando disciolto quello di cromotoluidina. Si fa sgocciolare la materia e si tratta con un alcali affine di rendere insolubile il viola, sottraendogli dell'acido cloridrico.

Un altro modo di purificare il prodotto precipitato colla soda, consiste nel trattarlo coll'etere e la benzina in cui si discioglie solamente la malvaniline e la cromotoluidina, le quali poi trasformate in cloridrate, sono separate col mezzo del sale marino.

La malvaniline forma un color viola con cadenza al rossigno, è insolubile nell'acqua, solubile nell'etere nell'alcole e nella benzina, solubile pure negli acidi, generando dei sali che trasfondono all'acqua, in cui sono solubili; un bel viola rossigno come quello che formossi nella tintura.

La violaniline e la cromotoluidina che si producono colla malvaniline sono pure materie coloranti, ma la prima produce un viola azzurrastro che non è bello, e però non usato, e la seconda forniscono dei colori aurora e dei colori marrone, secondo che si tratta coll'alcole o l'ossido d'etile ovvero col anilina.

I sali di malvaniline, sciolti nello spirito di legno e fatti reagire col ossido d'etile o di metile od un alcali, forniscono dei colori viola ed azzurri, ed il processo praticato consiste nel prendere 1 chilogrammo di sale di malvaniline, 10 litri di alcole comune metilico, 2 chil. d'ossido metilico od etilico ed 1 chil. di potassa o di soda facendo dapprima bollire mezz'ora ed un'ora se tre prime sostanze in apparecchio con refrigerante di Liebig, per rivertendo di tempo in tempo nell'alambicco il liquido che passò nel refrigerante, indi aggiungendo i sali e bollendo per tre a quattro ore. Il prodotto insolubile deve essere sciolto con un acido e precipitato colla soda, e ciò replicatamente finchè si abbia purificato. Si combina in ultimo coll'acido cloridrico e coll'acido acetico per averlo secco ed in stato solubile.

Colle proporzioni accennate si riesce al viola, ma crescendo la dose dell'ossido di metile o di etile, si passa all'azzurro, e questo tinte può spiccare, quanto maggiore fu la proporzione dell'ossido.

Viola di rosaniline. — La rosaniline, oltre al so-

bere non proprio, che è il rosso, qualora sia sottoposta a quelle azioni chimiche per cui perda uno o più atomi del proprio idrogeno, facendo in contraccambio uno o più atomi di radicali idrocarburici, dà nascimento a varie produzioni, ora viola ed ora azzurre, o gialle, o verdi, o marrone secondo la reazione che fu compiuta su di essa, e la maniera con che si procede. Per ora ci intratterremo sul viola.

Viola coll'aldeide — Fu scoperto da Lauth, il quale l'ottenne trattando una soluzione alcoolica di rosso d'anilina o rosanilina che si chiama con un acido minerale ed un aldeide quale l'aldeide acetica, la valerica, la benzoica, ecc. L'acido adoperato è il solforico, e l'aldeide è posta in buone quantità in tangono in contatto le due sostanze per quel tempo che è sufficiente finchè il rosso scompaia e il colore sia trapasso all'azzurro, e che se la prolungando il tempo e rimanga nel viola. Si neutralizza colla soda caustica e se ne ha un precipitato che si pone su feltro e si accentua.

Questo viola è solubile nell'acqua, nell'alcole, nell'etere, nella glicerina, negli alcali e negli acidi. Dalle soluzioni acide è precipitato allorquando si satura l'acido. Forma coll'acido tannico un composto insolubile. Tanto nella tintura quanto nella stampa delle tele forniscono colori di tono purissimo, ma che non hanno troppa solidità.

Dunque fanno questi colori sui tessuti, valendosi della leucaniline (vedi più innanzi *Leucaniline*), che trattata coll'aldeide formica o coll'acrolenina, aggiungendo un acido, immergendo nella mescolanza il tessuto e poi passandolo in soluzione di bicromato di potassa, si ebbe il colore desiderato.

Viola imperiale — Dapprima fu sostituito nella tintura ma al presente non si adopera più tanto avendovi sostituito altri viola di pregio maggiore.

Fu preparato da Girard e Delaire prendendo un sale di rosanilina, arsenato, cloruro, solfato, od acetato, ed aggiungendovi ugual peso di anilina commerciale, purificata per distillazione.

Posteriormente i detti chimici determinarono il seguente processo industriale. Si prende una parte di cloruro di rosanilina, si versa entro una storta di ghisa fornita di refrigerante, gli si aggiungono 3 parti di anilina pura, riscaldando da 150 a 160° in bagno d'olio o di paraffina per 4 ore. Ciò compiuto, si toglie la materia dal fuoco, consistente in una massa di colore violaceo, e si versa in bacino di ghisa smaltata e si fa bollire con acido cloridrico diluito. 40 parti di acido e 20 di acqua, che discioglie l'anilina eccedente ed il cloruro di rosanilina che non fu attaccato. Ne rimane per residuo il viola di rosanilina, che si lava con acqua e si fa decorare.

È un colore di un bel tono viola, ma che inclina punto al rosso e inclina all'azzurro.

Il viola imperiale è insolubile nell'acqua fredda, e scioglie alquanto nell'acqua bollente e nell'acqua acidulata con acido acetico, è solubile nell'alcole, nello spirito di legno e nell'acido acetico concentrato.

Nella reazione è necessario di valersi di un eccesso di anilina e protrarre la temperatura, poichè dapprima si forma un colore rosso, che passa al viola per l'opera successiva dell'anilina eccedente o per la continuazione del calore.

Per tingere o stampare le tele col viola imperiale si adopera la soluzione alcoolica, oppure si scioglie il viola nell'acido solforico fumante di Northausen che si aggiunge a poco per volta e agitando di continuo. Si lascia reagire insieme l'acido ed il colore per mezz'ora, poi si versa la soluzione a poco a poco in cassoni di porcellana od in bacino di ferro smaltato, e si aggiunge dell'acqua scaldata da 50 a 100°, riponendo il tutto per alcuni minuti sul bruno di una corrente di vapore e lasciando raffreddare. Col mezzo del cloruro di sodio o con una terra alcalina, si precipita il colore, indi si scalda altra volta con una corrente di vapore e si mantiene la bollitura per mezz'ora, perchè si compia la precipitazione della materia colorante. Questa si raccoglie su feltro, si lava con acqua fredda finchè il lavacro non dia traccia di acido o di sale, e il prodotto risultante è solubile per intero nell'acqua calda, e può adoperarsi nella tintura e nella stampa nel modo ordinario.

Geoffroy de Chaabre propone l'estratto di saponaria per tenere come emulsionato il colore nell'acqua e così fissarlo nella tintura, e Gandet ne propone la soluzione in un misto di benzina e di glicole.

Altri viola che i succitati al viola imperiale. — Monnet preparò un viola mescolando la rosanilina coll'arsenito di anilina, una parte per cinquanta sostanza, scaldò a 60° vi aggiunse 6 parti di acido solforico monoidrato e scaldò di nuovo da 150 a 160°. Quando ogni cosa fu sciolta, tolse tutto dal fuoco e vi aggiunse ammoniaca fino a reazione alcalina, non che fu precipitata la materia colorante, la quale poi sbbe a lavare con acqua fredda.

Questo viola è alquanto solubile nell'acqua calda, ed occorrono 200 p. della seconda per 1 parte del primo.

L'altro viola cui accennammo, detto *viola d'anilina cupa*, è quello trovato da Nicholson. Si prepara scaldando accuratamente la rosanilina in apparecchio convenente a temperatura di 200 a 215°. La materia piglia in breve l'aspetto di una massa cupa e vellutata, e tale trasformazione si accompagna da uno sprigionamento d'ammoniaca. Si esaurisce la materia coll'acido acetico e se ne ha una soluzione di un colore rucchiusimo, che si dilucida coll'alcole per averne un liquido che tinge molto bene.

Viola di Mulhouse. — Si prepara agendo a Schoeffer ed a Gros-Rimmod prendendo 100 grammi di una soluzione di rosanilina (fatta con 125 gr. di

cina), mezzo litro d'acqua e mezzo litro di alcole e si stemperano con 100 grammi di gomma lacca bianca e polverizzata. 30 grammi di carbonato di soda in cristalli ed 1 litro di acqua. Si scalda per tre quarti d'ora, regolando l'azione del calore in modo che il volume del liquido a termine dell'operazione, sia di tre centesimi di litro. Si fa dunque il liquido con aggiungervi un quarto di litro di mucilagine di gomma arabica.

Si usa per l'impressione su *cotoni*.

Fu osservato che, scaldando la gomma lacca con una soluzione di rosanilina, procurando che la materia lasci non si carbonizzi, si nella fine dell'operazione si produce un magnifico colore viola sorprendente. È qui il da ricordare quanto era stato notato da Bullard, che cioè certe gomme, fra cui la gomma Senegal quando siano adoperate per addolcire i rossi di rosanilina, e si conservi la mescolanza per un certo tempo, ne fanno volgere la tinta al viola, effetto che probabilmente è della natura di quello che la gomma lacca produce sulla rosanilina.

Viola col tannato di rosanilina detto *viola di Kopp*. — Allorquando si mescola in marmo del tannato di rosanilina con tre o quattro volte il peso di spirito di legno *greggio*, il liquido si addensa e acquista il colore di un rosso carminio intensissimo. Se poi si aggiunge in appresso dell'acido saturato di gas acido cloridrico, a proporzione di un ventesimo dello spirito di legno adoperato, si vede passare successivamente al viola, che diventa di più in più azzurrognolo fino a passare all'azzurro puro. Ma per avere tutto il viola fa d'uopo di fermare la trasformazione a un dato momento, e per cogliere il punto si produrrà di mandare dapprima lo spirito di legno di versarlo a parecchie riprese sul tannato di rosanilina, mescolando ogni volta e quando non raggiunge il colore voluto, seguitare a mescolare finchè la materia sia divenuta secca. Se poi il colore pendesse tuttavolta al rosso si aggiungerà nuovo spirito di legno acidulato e si mescolerà finchè la mescolanza sia tornata secca, la qual cosa avviene in breve tempo.

Se dapprima si aggiunga in proporzione più forte, lo spirito di legno coll'acido scaldando bruscamente, si ottiene immediatamente un viola molto azzurro, mentre di evitare l'uso di una temperatura troppo alta, perchè il colore perderebbe di purezza e di lustro.

I viola preparati per tal modo sono quasi insolubili nell'acqua, per cui si possono lavare con acqua fredda, affine di loro togliere l'acido libero.

Per ridurli in istato di pasta si scioglieranno o nell'alcole comune o nello spirito di legno, ovvero si si faranno rigonfiare almeno, e indi si triturano con acqua contenente un poco di carbonato di soda. La materia viola si coagulerà in grossi fiocchi molto voluminosi che si raccoglieranno su tolo. Per tingere la seta o la lana si scioglieranno nell'alcole o nello spirito di legno, e si diluiranno le soluzioni con acqua tepida. La materia colorante precipitando si fisserà nella fibra tessile. Per la stampa delle tele si scioglieranno nell'acido acetico, si addenserà con gommodestrina la soluzione e si procederà a stampare ecc.

Viole di Hofmann o viole di metilorosanilina e di etilorosanilina (1). — Il primo o valore della rosanilina in cui uno o più atomi d'idrogeno furono surrogati da uno o più atomi di metile o di etile, fu Emilio Kopp il quale non fornì particolari sul modo di eseguire la preparazione. Quegli poi che ne pubblicò un processo industriale fu il dottore Hofmann, e non qui ne parleremo.

Questi trasforma la rosanilina in etilorosanilina scaldandola sotto pressione per 3 a 4 ore a temperatura di 100°, ed in mescolanza (per 1 parte di essa) con 2 parti d'iodure d'etile o di etile forte. Si può anche adoperare l'iodure di metile od anche quello di etile, ma poi iodure di etile fa d'uopo avvertire che occorre una temperatura troppo elevata.

L'apparecchio entro cui si opera è un autoclave di ghisa chiuso ermeticamente con un coperchio, che è fissato al dinotto col mezzo di viti. Deve essere profondo della resistenza di 15 atmosfere, circondato da un serpentino a vapore ed il coperchio deve avere un apertura che si chiude con turacciolo e sopra l'orlo il coperchio e il labbro del recipiente si collocherà un anello di gomma elastica vulcanizzata, per impedire che rimangano lasciare d'onde escano i vapori. Si carica l'apparecchio con una mescolanza di 5 parti di rosanilina e di cloridrato di essa, 3 p. di alcole ed 8 p. d'iodure d'etile. Se all'alcole comune si sostituisce dello spirito di legno e si cambia l'iodure d'etile in uno dell'iodure di metile, il colore risultante si fa più rosseggiante. Fatta la carica, si chiude l'apparecchio esattamente, si apre la chiave per intromettere il vapore nel serpentino, e si scalda per 5 a 6 ore (altri dicono per 8 a 10 ore). Così fatto, si toglie il turacciolo dal coperchio che si mette in comunicazione con un refrigerante affine di condensare l'alcole e l'iodure d'etile che non partecipano alla reazione. Si lascia raffreddare la materia densa si versa nell'acqua, si neutralizza con carbonato di soda, che trasforma tutto l'iodio in iodure di sodio e si lava il prodotto con acqua finchè l'albume lasciare essa pura.

Se vogliasi il viola che pende più all'azzurro, si

(1) Vedi Tavola I, n° 2 e 3. Ne pure dunque nel n° 4 il campione del viola detto *Alessandra* bellissimo, e di cui si ignora il processo di preparazione.

replica il trattamento coll'ossido d'etile, ed anche perchè l'operazione diventa costosa se aggiungesi successivamente nell'apparecchio dell'ossido d'etile e della soda per decomporre l'idrato che si forma fino a che si raggiunga quel tono che si desidera nella materia colorante.

Col processo descritto si hanno due viole di grande bellezza e di un tintorio, perchè per isciogliersi in essi l'alcole acidulato coll'acido cloridrico e coll'acido acetico. Chè non si possono sciogliere nell'acqua, eseguendo l'insegnamento di Dupré, il quale trovò che trattandole con un eccesso di soda caustica bollente, indi lavando la parte indisciolta e poi trattandola con un acido, se ne forma un sale che si scioglie compiutamente nell'acqua, da cui può essere riprecipitato col mezzo del sale marino o del solfato di soda. Dopo la nuova precipitazione si vede di Hofmann ha aspetto metallico, è verde durato, come la maggior parte dei colori d'anilina. L'azione della soda sul primo precipitato consiste in ciò, che decompone l'idrato d'etilrosanilina e così rende la materia viola capace di combinarsi cogli acidi e formare dei sali solubili. Per questo modo si ricupera anche tutto l'idrato, perchè, lavando con del carbonato di soda come si disse per prepararlo, l'idrato non è decomposto che parzialmente, ricorrendo un'azione più gagliarda dell'alcali.

Ugo Lavoisier modificò il processo di Hofmann nella maniera seguente: fa una miscolanza di 50 p. di picrato a 10°, di 25 p. di rosanilina e di 9 p. di nitrato di rame e di ossido nitrico che si chiama. Introduce la miscolanza in cilindro di ghisa smaltata, che deve rimanere chiuso durante lo scaldamento, e perciò deve essere di una resistenza convenente. Fa d'uopo di una temperatura di 100° a 110° e si tiene la miscolanza per due o tre ore. Lascia raffreddare ogni cosa, indi apre l'apparecchio e fa bollire il prodotto con acqua, nel si aggiunge poi a mezzo di mondamaca, lava il prodotto e se lo dissecca per adoperarlo come si suole coi colori d'anilina.

Il viola così preparato prende al rosaniline, ma replicando il trattamento colla materia, possa ad un viola azzurro bellissimo.

Perkin fa notare che i viola di Hofmann, quantunque apprezzabili per la magnificenza del colore, non sono tuttavia di quella solidità che si vuole nelle tinte, dacchè non resistono alla luce come farebbe d'uopo. In ispecie la loro solidità è minore nel cotone, nella seta e nella lana può dirsi sufficiente (1).

Viola della rosaniline e dell'essenza di trementina bromata, o viola d'Inghilterra. — Perkin preparò un precedente un miscuglio di trementina bromata, facendo agire il bromo o l'acqua bromata sulla detta essenza, e indi si vale di questa per agire sulla rosaniline. Ad ottenere un viola pendente al azzurro, si mescola una parte dell'essenza bromata con una di rosaniline e 6 p. di alcole ordinario e di alcole metilico (spirito di legno), ed anche di nafta entro caldaia di ferro smaltata accuratamente e che si chiude con coperchio, smaltato pure nella faccia che guarda la caldaia, e formante talmente con essa, da impedire uscita dei vapori. Si scalda per 8 ore a temperatura di 140 a 150°, indi si lascia raffreddare, e si dilunga con alcole metilico od altro solvente appropriato e si ha il colore in ordine come gli altri colori per la tintura e per la stampa delle tele.

Volendo la cadenza più all'azzurro si farà uso delle seguenti proporzioni, date da Allenet: 6 parti di rosaniline che si sciolgono in 30 parti d'alcole a 90°, e, fatta la colazione, vi si aggiungono 4 p. di essenza bromata.

Volendo invece un viola che prenda al rosso, si prendono secondo Perkin, 3 parti di rosaniline, 15 di alcole e 2 di essenza bromata.

Viola di Gerard, o indina. — Rimangono viola, che il Gerard insegna a preparare nel modo seguente:

Si prendono 100 grammi di anilina e si stemperano in 100 gr. di acido cloridrico fumante, diluito con 120 centim. cubi di acqua distillata; si versa la mescolanza in una soluzione acquosa di 50 gr. di prussiato rosso di potassa in 150 cent. c. di acqua, si fa bollire ogni cosa per un'ora e mezzo e si lascia raffreddare. Formasi un precipitato che si cava per decantazione, e poi si discioglie nell'acqua quasi satura di acido tartarico e di acido oxalico, con che si forma il viola immediatamente. È probabile che l'acido citrico opererebbe in modo somigliante. Si sospende a secco la mescolanza e per tal modo si ha un prodotto pastoso, solubile nell'acqua, detto nitrato di indina, e che riducendo può tingere la lana e la seta senza uopo dei mordenti ed il cotone allumato.

Dalle acque madri della indina può aversi altro viola allorchè si saturano nel modo ossalico e si fanno bollire con un poco di acido solforico. Se ne ha un liquido verde, nodimeno, da cui gli alcali precipitano una polvere violacea, alquanto meno bella della indina, sebbene ne possegga i principali caratteri.

La indina pura è una polvere di un bel violaceo, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere e nella benzina, solubile facilmente nell'alcole. Non si discioglie negli alcali fissi neanche, ma si scioglie in capo negli acidi grassi, per la qual cosa può valere a riconoscere se un dato olio fu falsificato con acido oleico. Si scioglie parimente, del bisolfito chiaro si vuole capo, nella stearina fusa, onde può giovare per la

(1) Qualche altro particolare sul viola *metallico* di Hofmann vedilo pur nominato, in *verde d'ossido*, dove si tratta delle indagini di Hofmann e Girard sul detto verde.

candele colorate. In contatto di uno scoppio di glicose e di acido tartarico o citrico, ed essendo essa la soluzione alcalina, forma una colorazione come quella dello scoppio di mora matura, da cui tuttavolta si può discernere per l'azione dell'idrogeno nascente, che scolora lo scoppio di indaco, e del carbonato di potassa, che ne precipita un viola rosso.

L'ammoniaca scolora la indaca della soluzione alcoolica, e ne forma delle polveri violacee, usate per la litografia e il colorimento delle carte a stampa; la luce monocromatica ne altera ben poco la soluzione alcoolica e le soluzioni dei sali di essa; la fiamma monoladera non vi agisce. Non è modificata, quando è sua tenuta, dal carbonato di potassa, sicchè in ciò al *dalia*, al *viola di Parma* e al *viola di Hofmann* l'ammoniaca neppure induce alterazione sulla seta tinta colla Lilla. In ultimo, diremo che è velenosa quando si ingerisce internamente.

Altri viola dalla resorcina. — Citeremo 1° il viola di Wunkiye, che si prepara colla resorcina e l'iodoidrato di propilene o iodure di isopropile. Dapprima si fa agire l'acido iodidrico sulla glicerina per ottenere l'iodoidrato di propilene, indi si prendono parti uguali, in peso, di questo corpo, di resorcina e di alcool, che si scaldano a 100° in recipiente chiuso. Si fa bollire il prodotto colla soda caustica, indi si scioglie in un acido.

2° Il viola di Lauth e Grimaux, che si forma scaldando in recipiente chiuso, a 115°, una mescolanza di cloruro di benzile e di resorcina, e del cloridrato di essa, in soluzione alcoolica. Perchè il colore abbia un viola puro, è opportuno che si operi il trattamento col cloruro di benzile per due o tre volte. Quando è secco ha l'aspetto di una materia verde bronzata, con riflessi splendenti, insolubile nell'acqua, solubile negli acidi. Nell'atto in cui è precipitato dalla soda non ha colore, ma non tarda a colorarsi per l'azione dell'aria.

3° I viola di Smith e Sachsse, che fanno agire nella resorcina i derivati iodati e bromati dell'acetone.

4° Il dalia imperiale, che è un violetto paraniline, solubile nell'acqua, e la cui preparazione fino ad ora fu tenuta secreta.

Colori che si attaccano al viola. — Dale e Caro di Manchester trovarono un color *porpora di anilina*, che preparano prendendo un sale neutro dell'anilina, o il solfato, o il nitrato, o il cloridrato, o l'acetato. Il quale fanno agire in proporzione di 1 equivalente chimico con 6 equiv. di percloruro di rame, oppure con una mescolanza contenente 6 equiv. di un sale solubile di rame (solfato, nitrato, acetato), e da 6 a 12 equiv. di un cloruro alcalino. Si fa sciogliere il sale d'anilina e quello di rame in tale quantità di acqua che corrisponda per 30 p. ad 1 p. dell'anilina. Si scalda fino a bollitura, durante la quale precipita una materia di colore molto cupo, che si raccoglie su feltro, e indi si lava con una soluzione debole di un acido e di un carbonato alcalino, finchè il lavacro che passa non contenga più traccia di cloruri. Si ripiglia il precipitato con acqua calda, che scioglie il color porpora, e si concentra la soluzione facendola evaporare, ovvero con una piccola quantità di acido si fa precipitare la sostanza colorante, la quale ridisciolta poi nell'alcool si usa per formare il bagno da tingere.

Ciò che non si discioglie nell'acqua bollente deve essere disseccato a 100°, e trattato più volte coll'alcool diluito e bollente, oppure colle acque di legno di 0,95 di densità, finchè non si scenga più materia porporina. Si versa la soluzione alcoolica in alambicco, per distillazione si ricupera l'alcool, si prende il residuo che è nella cucurbita, si rende acquoso e con ciò la materia colorante rimane precipitata. Dopo ciò si raccoglie su feltro, si lascia sgocciolare, si essicca a 100°, si ridisciolga nell'alcool concentrato e se ne fa bagno da tingere.

Philipps ottenne dei colori porpora e lilla sciogliendo nell'acqua calda 300 p. di solfato di ferro e 100 p. di anilina, e nella soluzione, già raffreddata, aggiungendo 60 p. d'ipoclorito di calce sciolto nell'acqua. Dopo questi aggiunta si scalda di nuovo a bollitura e si continua a far bollire per un ora e più, anche fino a 4 ore, secondo il tono che si vuole nel colore. Variando secondo la preparazione dell'ipoclorito, si avrà il colore più o meno intenso, come si potrà conoscere mediante l'esperienza.

Il porpora ed il lilla preparati col metodo di Philipps sono solubili nell'acqua, e però si possono adoperare per tingere, tanto per la seta quanto pel cotone, ed hanno una tinta solida.

Si possono precipitare in istato di pasta, valendosi dei mezzi comuni conosciuti di precipitazione, come carbonato alcalino, ecc.

Si può preparare il porpora cogl'ingredienti non diluiti, mescolandoli insieme, in modo da averne una pasta, e scaldando a temperatura di 100°, in cui forma una massa di colore oscuro, che, trattandola con acqua, sviluppa il porpora desiderato.

Se immergiamo in una soluzione di prussiato rosso di potassa i tessuti tinti col porpora di Philipps, si vedono passare all'azzurro, il bagno stesso del porpora, mescolato coll'acido cloridrico, diviene azzurro e tinge nel detto colore.

II. Colori rossi.

Rosso di anilina o rosaniline, detto anche *fucsina*, *roseina*, *magenta*, *azalenna* e *solferino*. — Nel 1856 Natanson osservò che, facendo agire il cloruro di stagno sull'anilina, si produceva una materia colorante

rosso, la quale dopo mezz'ora, fu ottenuto da Hofmann scaldando a 180° in recipiente chiuso, una mescolanza di tetracloruro di carbonio coll'anilina, mantenendo la temperatura per 30 ore. Gerhardt trovò pure notato che si ingeneravano parecchie sostanze rosse in varie reazioni dell'anilina e da esso composti. Il processo di Hofmann avendo un importanza storica, merita di essere esposto in breve.

Mescolò 1 parte del tetracloruro e 3 p. di anilina, scaldando assai, e la tenne nelle condizioni che abbiamo dette. Ritraendone una materia vetrosa ora molle e vischiosa, ora dura e fragile, a norma della temperatura e del tempo in cui durò la reazione. Lavandola coll'acqua e trattando la colorazione acquosa colla potassa, si ebbe un precipitato oleoso contenente una proporzione notevolissima di anilina non modificata e che bollito con potassa diluita (mentre l'anilina passa in distillazione) lasciò un residuo vischioso che a poco a poco divenne solido, con marcatura cristallina. Lavandolo coll'alcool freddo, indi riprendendolo coll'alcool bollente, si ebbe un colorante rosso assai simile al carmino magenta.

La parte più caratteristica che non si scioglie nell'acqua, la trovò solubilissima nell'alcool concentrato, d'onde, precipitata col mezzo d'un alcali, formò una polvere rossiccia, la quale si scioglie nell'alcool, ed intanto di cremisi quasi come la precedente.

Parlan la conservare che qualora si fosse adoperata l'anilina quale si estrae direttamente dal estratto di bituminose, o quella dell'anilina non sarebbe stata sufficiente ad ottenere la rosanilina e gli altri rossi congeneri, almeno industrialmente, perchè a produrre questi colori in dosi che si abbia una mescolanza di due sostanze: anilina, cioè e la toluidina essendochè per loro conserve annullamento, e non alcunamente si riesca all'effetto.

Allorquando si prepara la bensina commerciale si ha sempre accompagnata con altri idrocarburi, fra cui principalmente il toluolo, ed allorchè si trasforma la benzina o idrobenzina, anche il toluolo si trasforma in nitrotoluolo. Facendo poscia a trasformare la nitrobenzina in anilina, anche il nitrotoluolo si converte in toluidina, di modo che le aniline preparate per questa maniera portano sempre con sè una proporzione più o meno grande dell'altra sostanza.

Il merito di avere scoperto la necessità che si abbiano e due sostanze concorrenti nella formazione del rosso appartiene al Hofmann il quale con più esperienze dimostrò che la rosanilina deriva dall'accoppiamento di due materie di toluidina con una di anilina, perdendo in compenso 6 atomi d'idrogeno per l'ossigeno loro somministrato da qualche corpo ossidante. L'idrogeno che essi si separa, combinandosi coll'ossigeno, si trasforma in acqua.

Sebbene questa maniera di interpretare la formazione del rosso concorda con fatti pratici e teorici, nondimeno come nota giustamente Schutzenberger, ha il torto di essere rappresentata con nuove indagini. Ed in vero la rosanilina non procede tanto semplice quanto sarebbe presumere le cose secondo dall'Hofmann, dacchè in ogniguna sommamente nel tempo in cui si forma la rosanilina, ed insieme con essa pigliano nascimento altre materie colorenti, fra cui Dollfus ne osservò una di color viola solubile nell'alcool e nell'acido solforico concentrato. Kopp vi scorse una materia azzurrina meno solubile nell'acqua e negli acidi che la rosanilina. Finalmente Hofmann ne estrasse una materia gialla, la crisotoluina. Oltre a ciò il quantitativo di rosanilina che si produce non va mai al disopra del 30 per 100 dell'anilina e toluidina adoperate, di cui una parte si trasforma ne' prodotti secondari che dicemmo.

È opinione di Lyon Schiff che la sola anilina basti ad ingenerare la rosanilina, e in opposto è di parere Caspar che la sola toluidina ma quella che contribuisce a formarla. Quanto a prova del suo asserto, potrebbe alcuni fatti quali parrebbero contradire alla teoria di Hofmann. Facendo agire l'acido arsenico sulla toluidina di una purezza provata al termometro cioè di 95 per 100, si ottenne da 45 a 50 per 100 di materia rossa cristallizzabile, e, mescolando dell'anilina alla toluidina, vale la quantità del prodotto diminuire proporzionatamente al crescere dell'anilina, tanto che con una mescolanza di 95 p. di anilina pura e 5 di toluidina pura non ebbe che 4 per 100 di materia rossa.

È adunque manifesto che dal lato industriale la genesi della rosanilina vuol essere rischiarata e stabilita, mentre dal lato industriale si procedette molto sonnoso, quantunque rimanga pertanto da approfondire per rendere ad un processo che ne fornisce in quantità maggiore.

Intanto di mezzi quali hanno il modo con che ottengono per la prima volta preparò la rosanilina, dovremmo al presente in qual modo il Verguin la ottenne come prodotto industriale.

Il metodo di Verguin consiste nel porre a reagire l'anilina col bicloruro di stagno anidro o liquido del Libavius. Si scaldano insieme a bagnatura, per 15 o 20 minuti, 10 parti di anilina con 6 a 7 p. del bicloruro. La mescolanza diventa gialla in sulle prime, poscia rossagna, e si ottiene di un bel rosso cupo. A questo punto si versa la materia nell'acqua bollente e si bolle e si precipita col succo marino la soluzione che è di un colore rosso intenso. Il processo di Verguin fu ceduto ai fratelli Renard di Lione i quali lo misero in pratica, accennando nelle loro patenti a qualche loro modificazione.

Dacchè la conosciuto e si vide di quale e quanta importanza fosse per la tintura, molti chimici o industriali si applicarono a riprodurla tentando altri

reagenti, fra cui principalmente il bicromato di piombo, l'acido nitrico, i nitrati di piombo, l'acido cromico, il cloruro di zinco, l'acqua regia, l'ossido di stagno, l'acido antimonioso, il permanganato di potassa, e finalmente (oltre ad altre sostanze che non nominiamo) l'acido arsenico, che meritò la preferenza su di tutti.

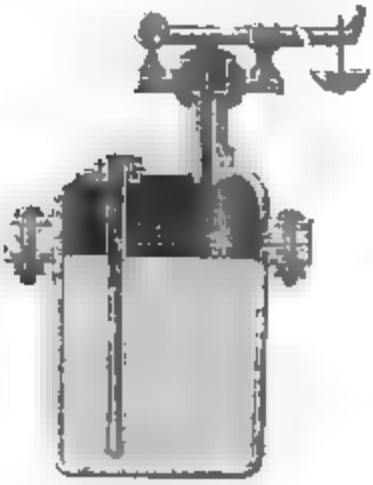
Frattanto il processo primitivo di Hofmann non rimase trascurato, poichè Lauth, Dolfus, Galline, Monnet e Dury si occuparono per renderlo industriabile.

Lauth operò la reazione fra l'anilina ed il tetracloruro di carbonio, scaldando per 30 ore a 180° in vaso aperto, disposto in maniera che i vapori condensabili ricadessero nel recipiente in cui si compiva la reazione, e valendosi per apparecchio dell'estrattore di Payen, di dimensione conveniente. La fig. 1 (pag. 17) rappresenta il detto estrattore, colla sola differenza che il pallone A deve stare immerso in bagno d'olio per regolare la temperatura.

Il prodotto grezzo che rimane dall'operazione fornisce facilmente il cloridrato di rosanilina.

Monnet e Dury si valsero di un altro apparecchio per conseguire la stessa reazione. Consta di una caldaia di lamiera di rame foderata di piombo (fig. 2) e portante un coperchio con due fori, in uno dei quali è infitta a chiusura perfetta una canna pure di metallo, chiusa all'estremo di sotto, e che scende

Figura 2.



quasi al fondo, per tenervi un termometro da misurare la temperatura. L'altro foro porta un congegno, come mostra la figura, che serve per valvola di sicurezza. La caldaia deve essere a tenuta di 6 atmosfere; ha la capacità di 2 litri, sta immersa in bagno d'olio, che si scalda a poco a poco e si mantiene a 118°, ed in ultimo, per compiere la reazione, si porta da 170 a 180°, e ciò per pochi minuti. Se poi si voglia operare in grande, si farà uso di una caldaia di ferro, foderata internamente di piombo, e capace di contenere più di 100 chil. di mescolanza.

L'anilina e il tetracloruro di carbonio devono essere ambedue puri, e presi nella proporzione di 4 parti della prima e 1 p. del secondo.

Compiuta la formazione della materia colorante, e prima che questa sia raffreddata, si deve estrarre dal recipiente. È di consistenza sciropposa, ma nel raffreddare si rapprende in massa solida, facile a rammollire per poco che si scaldi. Veduta per trasparenza è di colore rosso, in massa, è nera. Si tratta con acqua bollente in gran copia, e fornisce una soluzione di cloridrato di rosanilina di un cremisi bellissimo, con cui si può tingere immediatamente. Nel trattamento coll'acqua è opportuno che si osservi qualche cautela. Dapprima si tratta la materia grezza con 5 a 6 volte il peso di acqua calda, che si mette a parte, perchè non darebbe un colore puro, e in cui si contiene molto cloridrato di anilina. Ciò fatto, si ripete più volte la digestione con acqua bollente in abbondanza, fino a totale esaurimento del residuo, il quale rimane poco cosa se la operazione fu condotta a dovere.

Insieme col cloridrato di rosanilina si ha nel liquido un'altra materia non colorante (la *carbotrifenilrosaniline* di Hofmann), la quale può essere separata facilmente. A tale effetto si concentra il liquido acquoso, gli si aggiunge a freddo una tenue quantità di tartarato neutro di potassa, che fa precipitare la materia colorante, si lava il precipitato con pochissimo di acqua fredda. Si fa seccare a blando calore, indi si fa digerire per due o tre volte colla benzina, che toglie la materia incolora. Si può anche prendere il precipitato quando è umido, farlo digerire con ammoniaca concentrata, che scioglie il cloridrato di rosanilina in istato incolore. Ma facendo bollire il liquido ammoniacale, il rosso ricomparisce nella sua presenza col dissiparsi per intero dell'ammoniaca.

Avanti di descrivere il processo attualmente preferito nelle industrie per la rosanilina, accenneremo ai principali che furono esperimentati dai singoli inventori, e con che fu ottenuta in vari toni nei suoi cremisi, secondo che ebbe a riuscire più o meno scevra da prodotti secondari.

Gerber-Keller fece scaldare a 100° un chilogr. di anilina, aggiungendolo a poco a poco, e sempre agitando, da 600 a 700 grammi di nitrato mercurico secco, e seguitando a scaldare a 100° per 8 a 9 ore. Se ne ha una materia sciropposa, che si lava con acqua più volte a togliere il sale di mercurio eccedente, indi si ripiglia con acqua bollente, con alcole e con acido acetico, per disciogliere il colore. Gerber-Keller diede il nome di azaleina alla materia

preparato nel detto processo, il colore passa al rosso od anche al violaceo.

Schlosberger si valse del protonitrato di mercurio, scaldando a bollitura una mescolanza di zucchero con 10 p. di anilina.

Lauth e Depoully fecero agire l'acido nitrico sull'anilina del commercio, preparando per tal modo la rosanilina in grande.

Mescolarono 65 p. d'acido nitrico, di 1,380 di densità, con 200 p. di anilina, e tennero la materia in vaso dissitatorio, entro bagno di sabbia tra 150 e 160°. Diluita l'acqua, fecero bollire il residuo per un ora, con che divenne dense come sciroppo e di un rosso cupo. In allora versarono in altro recipiente con poc'acqua e neutralizzarono con una soluzione di carbonato di potassa, indi lavarono con acqua fino a lavacro incoloro. Lo disseccarono per fornirlo al commercio. Ma, a renderlo più puro, fecero bollire 20 p. d'acqua, gli aggiunsero una parte della sostanza, continuando a bollire finchè tutta la resina si raccogliesse in alto e potesse togliersi con una schiumarola. Filtrarono per sabbia la soluzione, la quale nel raffreddarsi depose una pasta verde, di riflesso metallico, solubile nell'alcole e negli acidi acetico, ossalico ed altri acidi debole. Con proporzione maggiore di anilina, la materia colorante è viola, cioè dipende dal modo di procedere si riuscire ad un colore od all'altro.

Dale e Caro prepararono la rosanilina con 2 p. di anilina e 1 di nitrato di piombo, secchi e in polvere fine, scaldando in recipiente di ferro fino a bollitura dell'anilina, aggiungendovi a poco a poco tenue quantità di acido iodoidrico anidro, agitando sempre, e tenendo la temperatura al disotto di 192°. In due ore la reazione è a termine. La materia dovrebbe essere di un rosso azzurrognolo intenso. Si tratta con acqua bollente fino a soluzione totale, si filtra a caldo, si precipita col sale marino, si secca il precipitato a 100° e si adopera sciolto nell'alcole.

I detti chimici prepararono il colore anche nel seguente modo. Saturarono una parte d'anilina con gas acido cloridrico anidro, trasportarono il composto sciolto in vaso di vetro, agitandolo e scaldandolo in bagno d'olio a 192°, finchè si fondesse, mantennero la temperatura per circa 2 ore, aggiungendo poco per volta 2 p. di nitrato di piombo in polvere fine e ben secca. La materia si addensa e ha d'uopo di essere agitata. Compiuta la reazione, si esaurisce con acqua bollente il prodotto, si precipita con sale marino il colore disciolto, e questo si fa ridissolvere nell'alcole. Nel processo sin descritto si possono usare altri nitrati, come quelli di barite, di soda, ecc.

Voltz fece agire il cloruro di zinco e d'anilina col nitrato di mercurio, e meglio ancora con un misto dei due nitrati di protossido e bisossido del detto metallo. Mescolò 16 p. di cloruro secco di zinco col nitrato e 7,2 di 8 di nitrato di mercurio, scaldò in bagno di paraffina fino a 190°. A 100° rimuovè e separò del mercurio metallico, a 110° si svolse in copia il vapore d'acqua e la materia scoppiò, a 150° rimasero vapori di anilina, a 180° la reazione fu al termine. La materia era pastosa, ma nel raffreddarsi indurì come pietra, e riuscì facilmente polverizzabile, aveva colore rosso cupo quasi nero. Si trattò con ebullizione la materia polverizzata, affine di separare la rosanilina da un color verde che rimane indissolubile. Vuolsi non dare quale sia il solvente, ma, perchè il suo prodotto si avrebbe cristallizzato, pare debba essere l'acido acetico.

Dovettero preparare la rosanilina scaldando a 150° (oppure a 130° ma con reazione più lenta) 100 p. di anilina con 40 d'acido cloridrico. Operò anche mescolando del cloridrato di anilina con grande quantità di sabbia e d'altre materie inerti e portando la temperatura a 150°, che mantenne per 5 a 6 ore. Il cloridrato si trasformò in una materia rossa che si lo sciolsero nell'acqua bollente. Impiegando così alcole ciò che rimane indissolubile se ne ha un vasto applicabile alla tintura. Vuolsi anche che il cotone d'anilina seccato e scaldato per più ore a 200°, divenisse di un nero azzurro, trattandolo prima coll'acqua fredda, indi coll'acqua calda, se scalda i colori secondari. Impiegando il residuo con alcole o con acido acetico ne ebbe un bellissimo rosso.

La rosanilina così ottenuta è quasi insolubile nell'acqua calda o fredda, ma si scioglie facilmente negli altri due solventi.

Seeberg fece agire l'acido antimonico sul cloridrato d'anilina. Preparò questo sale con 8 litri di anilina e 9 di acido cloridrico della densità di 1,65, scaldando in bagno di sabbia fino a sviluppo di vapori bianchi e densi, e ebbe una massa solida e di facile rottura perchè fragile. Fece fondere in bagno di paraffina mantenuto a 240°, il cloridrato e poi v'aggiunse l'acido antimonico in porzioni di 1/4 ed 1/2 per volta entro uno spazio di 4 ore. Mescolò accuratamente con bacchetta di ferro e ciò di 10 in 10 minuti. Dapprima l'acido antimonico agisce con vivacità indi più moderatamente, in ultimo la reazione cessa dopo 5 a 6 ore.

L'apparecchio dev'essere tale da portare un cappello di piombo che si può togliere e rimettere facilmente, affine di raccogliere la materia condensabile, cioè l'anilina eccedente e parte di cloridrato di essa. Ne rimane una massa solida, bruniccia facilmente polverizzabile, e che fece polverizzare per materia con 7 p. e 1/2 di carbonato di soda cristallizzato, che bollì lentamente con 4 litri d'acqua, aggiungendo a scaldarla per un ora ad 80° col mezzo del vapore, e spesso agitando. Raccolse il precipitato su filtro e lo lavò con acqua, poi lo fece ribollire con 8 litri

d'acqua. In ciascuno di questi si fatto a ripetè la bollitura con 50 litri di acqua. I sale le due decozioni in ampio cristallizzatore di piombo, depositò la materia rossa cristallizzata in istato di cloroderato di rosaniline, si riunì la fatto bollire con un altro litro d'acqua e si precipitò la materia colorante nel sale marino.

Laurent e Castelhaz ottennero la rosaniline, essa una materia colorante rossa di anilina con diverso nome di *arlatrobenzina* prendendo 11 p. di nitrobenzina preparata coll'acido nitrico nel modo più comune ed avente un punto di bollitura da 85 a 100°, ed anche molto più così fino a 180°. Le aggiungono 24 p. di limatura di ferro e 6 p. di acido cloridrico concentrato del commercio e lasciarono la mescolanza per 24 ore a temperatura ordinaria. N ebbero una materia solida e d'aspetto resinoso la quale macinarono ed esaurirono con acqua, precipitarono con sale marino, indi sciolsero nell'acqua e precipitarono di nuovo.

L'azione dannegrosante della limatura di ferro e dell'acido cloridrico deve essere regolata accuratamente, perchè, qualora procedesse con troppa forza, si ne avrebbe solo del anilina.

Caupet produsse il rosso d'anilina facendo reagire nascente, a temperatura convenuta, una mescolanza di anilina pura di nitrobenzina di acido cloridrico e di ferro metallico in piccola quantità. Con questo processo non si trasforma precisamente in nitrobenzina, perchè il rimanente si dissolve durante l'operazione, d'onde si forma il colore rosso. Bunce lavò procedendo con piccola quantità d'ingredienti quanto con massa maggiori. Si scalda la mescolanza fino a 210° osservando col termometro, e quando la reazione è a termine, il prodotto ha consistenza di pasta e si estrae prontamente in una massa fragile, analoga alla lacca grossa.

La quantità di rosso ottenuto è uguale ed anche superiore a quella che si ritrae valendosi dell'acido arsenico, e purificandolo convenientemente se ne può ritrarre della lacca cristallizzata, non diversa da quella che si è fornita dal commercio.

Holiday inventò un processo in cui si pongono a reagire insieme la nitrobenzina col cloruro di anilina. Mescolò 20 parti di acido cloridrico del commercio con 20 di anilina e 10 di nitrobenzina, scaldando gradatamente per tre a quattro ore, fino a portare a temperatura di 227° e ad avere una materia dura. Trattando questa posteriormente con acqua bollente precipitando con sale marino in somma procedendo col metodo comune di purificazione ebbe il colore desiderato. Lasciando in proporzione doppia nitrobenzina si produce il color viola, quadruplicandola produsse dei colori azzurri.

Stanislas giunse al medesimo scopo coll'azione combinata della nitrobenzina sull'anilina e sulla toluidina o loro sali.

Altri procedettero per altre vie, ma i loro metodi fino ad ora non sono industriali. Wallace scaldò progressivamente da 116 a 182° e per 60 ore circa. 2 equiv. di acetato di anilina con 1 equiv. di acetato e di fosfato di mercurio. Mocker e Wallace scaldarono l'anilina, il primo a 100° e il secondo a 70°, coll'acqua regia. Jacquemin scaldò anilina (100 p.) col perossido di ferro (30 p.) scaldando in bagno d'olio a 240 per più ore. Uge Scholl fece sciogliere il potassio nell'anilina, scaldando alquanto, indi trattando con alcool e neutralizzando con acido cloridrico. Wilson scaldò l'anilina a 120° con 5 p. 100 in peso di uno degli acidi arsenico, solfico, arsenico, ecc., aggiungendo di tempo in tempo del perossido di manganese od altro perossido metallico (1).

Stark trattò il cloroderato di anilina acido col prussiato rosso di potassa, raccolse il precipitato, lo sciolse nell'acido solfico, lo fece reagire coll'ammoniaca e purificò il prodotto colla spirito di legno, il colore risultante, di un rosso magnifico, detto arabina non si ottiene costantemente, bastando un po' di anilina di più, o la bollitura prolungata di troppo od altro, a renderlo diverso.

Premessi questi particolari sui varî modi con cui si prepara la rosaniline e taciuto di altri che parvero di minore importanza, si verrà brevemente a descrivere quello a cui al presente si dà la preferenza.

L'anilina dell'anilina è l'acido arsenico che, per quanto ci è noto, fu proposto per la prima volta da Gerhardt e Keller nel 1859 e poco dopo da Hallmann ed Hermann che si chiamò, e modificato da Lauren Medlock nel 1860.

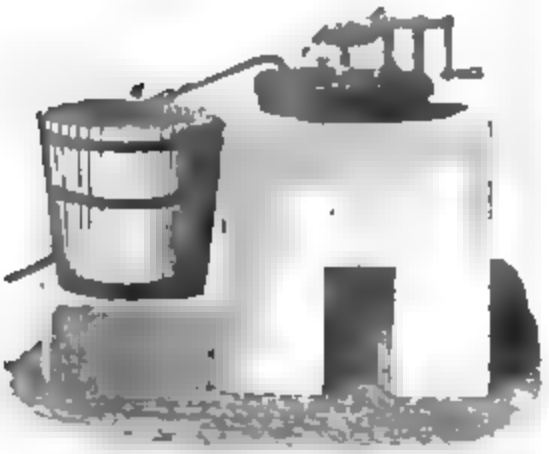
L'operazione è piuttosto complicata e si eseguisce entro uno spazio di apparecchio dissimetrico come è rappresentato dalla figura 3. Si compone di una grande caldaia di ferro o di ghisa smaltata e che si sprofonda in forno di mattoni e sta sulla volta del focolare con tali disposizioni, che rimane uno spazio vuoto tra la caldaia e l'incavo che la riceve per così è scaldata a bagno d'aria. Ha 1 metro e 30 centim. di diametro. Altri si contenta di tenerla in bagno d'aria calda, immergendo la caldaia in bagno d'olio, affine di meglio regolare la temperatura, ma la preferenza che si dà all'aria o all'olio dipende dal grado di calore con che si compie la reazione. La caldaia è chiusa da un coperchio formato con mezzo a vite, il quale può essere collocato col mezzo di una gran manovella coll'agitatore *b*, che vi è fatto nel centro, e del cuscinetto *c d*, il quale si fa comunicare con un serpentino *refrigerante* nell'acqua entro tanaglia,

(1) Per ricerca di anilina commerciale, reagente fuori, vedi descritto nella Tavola I, i campioni 3 e 4, che ne fanno conoscere il tono e non gradazione principale.

e da cui il tutto può staccarsi in ogni occorrenza.

Premesso che la caldaia sia di tali dimensioni che la sua capacità corrisponda a 300 litri all'incirca, e diciamo in qual modo si proceda. Si verseranno nella caldaia 100 chil. di anilina commerciale, della densità di 1006 a 1010, ed avente un tal punto di ebollizione, che per la distillazione frazionata si passi sia

Figura 3.



20 per 100 da 183 a 190°, il 50 per 100 da 190 a 195°, e il 30 per 100 da 195 a 205°, e si aggiungono poscia 140 chil. di acido arsenico sciropposo, contenente 75 p. 100 di acido anidro. Posto a luogo il coperchio, si scalda, spingendo il calore fino all'ebollizione dell'anilina, una parte della quale passa in vapore e deve essere condensata con accuratezza. Durante l'operazione si tiene in modo continuo l'agitatore *b*, il quale discende fino al fondo della caldaia. Passate tre ore, si introduce una bacchetta nella caldaia per mezzo della canna *c*, che devesi tener chiusa nell'altro tempo, meno in questo caso, e se la materia che si attacca all'estremo della bacchetta ha l'aspetto metallico e la frattura vitrea, si spegne il fuoco e si raffredda tutto all'intorno la caldaia, schiudendo dei condotti che attraversano il mantello del forno e cominciando dall'esterno all'interno. A tal punto si versano sulla massa pastosa fino 100 litri d'acqua, ed allorquando ogni cosa si stemperò per bene, si aggiungono da 25 a 28 chil. di carbonato di soda, e si scalda di nuovo per raccogliere una nuova porzione di anilina rimasta in eccedenza. Resta nella caldaia una soluzione di arsenato e di arsenito di soda, ed una parte densa formata di arsenato di rosanilina e di materie estranee che non si discioglierò. Si separa il liquido arsenicale dalla materia pastosa, e questa si fa bollire con 100 litri d'acqua, a cui si aggiungono da 2 a 3 chil. di carbonato di soda. Si lascia raffreddare, si decanta la parte liquida e si estrae dalla caldaia una materia avente la consistenza di pasta, la quale consta di arsenato neutro di rosanilina, che devesi poi trasformare in cloridrato. Per tale effetto si divide fra due caldaie di 1000 litri ciascuna e si fa bollire con acqua per diverse ore. Dopo la prima ora, si versano in ciascuna caldaia 25 litri di una soluzione satura di sale marino con un mezzo litro di acido cloridrico, e, compiuta la trasformazione dell'arsenato di rosanilina in cloridrato, si filtra per feltro di panno, affine di separarne le parti nere ed insolubili, e si raccolgono i liquidi filtrati entro cristallizzatoi di rame, dove si depone a capo di alcuni giorni una cristallizzazione copiosa di cloridrato di rosanilina.

Nelle fabbriche alemanne si sostituisce il carbonato di calce a quello di soda per la decomposizione dell'arsenato di rosanilina. Si prende la materia grezza, quale risulta dalla prima operazione, e le si aggiunge del cloruro di sodio in eccedenza, per modo da essere certi che tutto l'arsenato sia convertito in cloridrato di rosanilina. Si scioglie la mescolanza nell'acqua, si fa bollire per qualche tempo, poi si aggiunge del cloruro di calcio in eccesso. Quasi tutto l'acido arsenico precipita in istato di arsenato di calce, mentre l'acido arsenioso, derivante dalla riduzione di una parte dell'acido arsenico, resta disciolto in istato di arsenito di calce, e si ricupera dalle acque madri dei cristallizzati.

Bardy preferisce un altra maniera per decomporre l'arsenato di rosanilina grezzo. Lo fa sciogliere nell'acido cloridrico concentrato e bollente, diluisce con acqua la soluzione, filtra e satura l'acido cloridrico con una tale quantità di calce, che il cloridrato di rosanilina non venga decomposto e rimanga tutto in soluzione. Saturando parzialmente, la maggior parte delle impurità restano nella parte insolubile, e si possono separare per via di filtrazione. Al liquido filtrato si aggiunge una mescolanza di acetato di soda e di sal comune, con che tutta la rosanilina è precipitata, lasciando in soluzione una materia di colore rosso amaranto che si getta via. Il precipitato di rosanilina si ridisciolge nell'acqua inacidita con acido cloridrico, e la soluzione, più o meno concentrata, si versa in vasi opportuni per avere cristallizzato il cloridrato di rosanilina o fucsina.

Emilio Kopp descrisse con alcune variazioni il metodo di preparazione della fucsina col mezzo dell'acido arsenico, e noi crediamo prezzo dell'opera di riferire quanto ne disse.

Si prendono 20 p. di acido arsenico sciropposo e si mescolano a poco a poco con 12 p. di anilina del commercio, avendo cura di agitare senza interruzione. Si ottiene per tal modo una pasta cristallina di colore rosso o di un rosso meno puro, che si versa in grande caldaia di ghisa, collocata al disopra

della volta di un forno o scaldato in bagno d'olio in modo da mantenere la temperatura tra 150 e 160°. Affine di non perdere i nitrati che sfuggono in vapore durante lo scaldamento, nella fabbrica di Muller e C. a Basilea, si preferisce di versare la materia pastosa in grandi stampi di ghisa smaltati disposti in due ordini paralleli ed immersi in vasti bagni di olio. I gaz che vaporizza è condensato nei refrigeranti immersi nell'acqua. Lo stampo che contiene la materia spumeggiante si raffredda, colorandosi di rosso bruno non va più oltre; ed a capo di 2 a 5 ore è diventato compatto, liquido se disciolto di 100° calda e duro quando è raffreddato. Di tempo in tempo, durante l'operazione, si introduce in uno dei bastoncelli una barchetta di vetro o di metallo per estrarre un po' di materia, ed esaminarla, come già fu esposto in addietro.

Calda e fluida ancora, si versa su lastre di ghisa da cui si stacca dopochè sia raffreddata e si rompe in pezzi.

Dopo averla frantumata, si getta in grandi tini con due volte il peso di acido cloridrico e sovrapposta del bicromato diluito nell'acqua e si scalda ad ebollimento con un getto di vapore facendo bollire per 2 o 3 ore. Si filtra per pannolana su cui rimangono le materie resinose e si satura il liquido con carbonato di soda, che fa precipitare il cloridrato di rosanilina rimanendo in soluzione eccesso di soda. Si aggiunge anche del sal marino quando occorra, per decomporre quel tanto di arsenicato di rosanilina che fosse rimasto nel liquido. A rendere più pronta la separazione del cloridrato di rosanilina giovano i sali alcalini neutri forniti per la reazione e che si possono ricuperare all'uopo. La materia che precipita dalla soluzione non si depone sul fondo dei vasi ma sale alla superficie trasportatavi dalle bolle di acido carbonico sprigionate dal carbonato di soda. Si raglia con una schiumarola, si getta in grandi vasi di ferro che contengono dell'acqua scaldata col vapore. La materia colorante vi si scioglie in gran parte, si filtra e si ricuoce il filtrato entro grandi cristallizzatori di lamiera di ferro, in cui si lascia raffreddare. Si depone in cristalli verdi, con riflessi metallici, ma non è pura, onde la si sciolga nuovamente e larga cristallizzare più volte per separarne una materia bruna che l'accompagna. Sembra che le soluzioni della materia cristallizzata da purificare si facciano meglio in acqua contenente un poco di sale ammoniaco, di quello che nell'acqua pura.

Se prendasi il cloridrato di rosanilina così ottenuto e si tratti con un acido energico, e più economicamente con latte di calce bollente, precipita la rosanilina idratata, poco solubile nell'acqua fredda, ma solubilissima negli acidi acetico, nitrico, ecc.

Le acque madri spesso volte sono ricche di materia colorante e si allora loro si aggiunge del sale marino affine di precipitarnela. Se ne lasciare pervenire si preferisce di trattarle con una soluzione recente di tannino affine di precipitarne una lacca carminata che si usa dai fabbricanti di carta da tappezzerie. Se poi nel liquido si aggiunga dell'allumina preparata con allume e carbonato di soda, senza il più lieve eccesso di questo e si ci aggiunga il tannino l'allumina gelatinosa rimane intimamente commista col tannato di rosanilina ed accrescerne il volume ed il peso.

Purificazione dei rossi di anilina — Quantunque nel descrivere i metodi principali per preparare i rossi di rosanilina intanto che se ne vengono la purificazione, nondimeno crediamo opportuno di far conoscere le maniere speciali indicate da alcuni autori per riuscire a questo scopo.

Schneider insegnò di purificare l'anilina e rosanilina preparata con nitrato di mercurio (vedi p. 25), pigliando la materia grezza, sciogliendola 5 a 6 volte col suo peso di acqua bollente, indi trattando il residuo secco con solfuro di carbonio a bagnarsi a freddo per togliere i prodotti bituminosi e bruni. Dopo ciò si scioglie nell'alcole di 0°, si aggiunge al liquido un uguale peso d'acqua, si lascia in quiete, si decanta, si filtra e si separa in bagno maria a riduzione di un quarto del volume. La materia colorante si depone in forma di una pellicola cristallina.

Lapp purificò la rosanilina grezza preparata coll'acido nitrico (vedi pag. 26), trattandola dapprima col carbonato di soda per neutralizzare acido nitrico libero, mescolando indi la materia con 60 volte il peso di quarzo secco in polvere grossolana e già purificato con acido cloridrico bollente, lavato con acqua pura e seccato a 100°. Il misto di quarzo e materia colorante si tratta con soluzione acquosa bollente di cloruro di sodio e di sale ammoniaco, si filtra mentre bolle, e il filtrato depone una quantità notevole di sale di rosanilina che talvolta ha l'aspetto cristallino. Questo si lava con acqua ghiacciata, poi si scioglie a caldo nell'alcole debole, si filtra e si separa a bagno maria. Il prodotto è seccato a 120°, possiede un colore verde splendidissimo e si scioglie facilmente e completamente in rosso nell'acqua bollente, nell'alcole, nello spirito di legno, negli acidi e negli alcali diluiti.

Wolfin per avere il rosso di rosanilina cristallizzato consigliò di sciogliere per ebullizione nell'acqua cromata da cui si depone, dopo 12 ore di quiete, in cristalli colorosi.

Hubebach preferisce di prendere la materia grezza dopo la reazione coll'acido arsenico, e, colto in pezzi, farla bollire in una mescolanza di sale marino e di acqua in tali proporzioni, che la quantità del sale marino corrisponda per equivalenti all'acido

[illegible] adoperato, e 5 parti di acqua [illegible] per 1 p[illegible] di sale. La materia incorporata nel liquido bollente [illegible] liquidi e nel raffreddare si raccoglie al fondo [illegible]. Si mescola in questo per due ore [illegible] decanta, e si precipita la materia colorante che rimane sciolta nel liquido. Si raccoglie la feccia e precipitato e si aggiunge alla materia rimasta indecomposta facendo bollire di nuovo con miscuglio di sale marino, e di nuovo si filtra. Si gettano sul [illegible] prima acqua che sono impure e si [illegible] una terza ed una quarta bollitura. [illegible] si hanno i cristalli di rosanilina [illegible] di materie straniere.

Bisognerebbe [illegible] acido cloridrico puro e [illegible] la materia greggia ottenuta coll'ambra e l'acido arsenico, filtra, neutralizza col carbonato di soda senza eccesso di questa, raccoglie la materia [illegible] che si separa dal liquido e la fa bollire più volte con soluzione acquosa, salata a mezzo di sale marino, in cui la rosanilina è quasi insolubile. Lo si fa sciogliere nell'acido acetico e nell'alcool [illegible] acido arsenicato.

Si sciolgono la rosanilina purificata entro acqua acidulata con acido cloridrico e vi si aggiunge una soluzione calda e concentrata di sale marino, si depositi in squamette di un colore verde dorato, lucenti e di una finezza straordinaria.

Bisognerebbe, per depurare i sali rossi greggi di anilina e separarne le materie resinose e bituminose, comprimere e farli bollire con un eccesso di alcali per saponificarle, anilina non decomposta e estrarre l'acido. Tratta poi il residuo che fu lavato alquanto con acqua fredda con acqua bollente e acidulata da un acido minerale. La rosanilina si scioglie, mentre le materie bituminose rimangono indecomposte. Filtrando la soluzione bollente, saturando l'acido con un alcali ed aggiungendo sale marino nella soluzione calda si ha la materia colorante in istato di discreta purezza. Riducendo in ultimo il precipitato rosso in un acido adoperato in solo bastevole, se ne ha un liquido, il cui lentamente cristallizza la rosanilina, da cui può essere precipitata pure col mezzo di un aggiunta di cloruro di sodio. In commercio si hanno parecchie varietà di rosanilina, delle quali taluna tinge in rosso pendente al viola e tal altra in rosso scharlatto. Si possono ottenere non due tinte diverse col semplice determinare la cristallizzazione piuttosto ad un modo che ad un altro. Pel rosso viola occorre che il liquido da cui si depositano i cristalli prolunga la reazione acida e che la cristallizzazione non sia protratta da 24 a 36 ore. Le acque madri il cui si depositano i cristalli del rosso viola, mantenute alte e lasciate a sè per più giorni, depongono i cristalli della varietà rossa. Da ciò apparisce adunque che la varietà violetta è meno solubile della rossa, in ispecie in un liquido acido.

Il quantitativo del rosso cristallizzato corrisponde dal 20 al 24 per 100 del peso dell'anilina che partecipò alla reazione, e solo dal 18 al 20 per 100 di quella che fu presa e respinta perchè come sottomano una parte della materia si preparavano di circa 45 per 100 di quella che si pose in opera. La porzione rimasta nei condensatori non serve più per fabbricare nuova rosanilina e si prendevano di valersene per preparare il nero d'anilina, come pure i viola e gli neri derivanti dalla rosanilina.

Le acque arsenicali dapprima si gettavano come inutili, ma posteriormente si trovò più opportuno di cavarne qualche partito, tanto per gli effetti pernicciosi che apportavano lasciandole scolare fuori della fabbrica, quanto perchè vi è il tornaconto di recuperare l'acido arsenico, convertirlo in acido puro e arsenioso e riutilizzarlo, vendendo eccedente notevolmente il prezzo per il grande consumo che se ne fa ai presente.

Nel volume 2° di quest'Opera furono esposti i varii mezzi con che si riuscì a recuperarlo dalle acque e rendere delle fabbricazioni delle resorcine.

Ma circa a rendere propriamente detti che derivano dal rosso di anilina, cioè quelle materie nerastre ed insolubili negli acidi diluiti e che rimangono dal primo trattamento con che si purificò la rosanilina greggia, quantunque contengano arsenico, vi meglio occorrerà ad azione dell'acido cloridrico, come fu insegnato da Paul per estrarne alcune materie colorenti secondarie. Paul vi rinvenne:

Una materia colorante amaranto,
Una materia colorante viola,
Una materia colorante pulce,
Dell'arsenito di rame,
Dell'arsenato di calce,
Delle materie carboniose.

Per ottenere i prodotti utilizzabili, si comincia a far digerire i residui a freddo, con acido cloridrico del commercio nella proporzione di 30 p. da prima per 16 del secondo. Allorchè l'acido ha sciolto ciò che poteva, si filtra e si neutralizza il liquido acido con acqua di calce, ne precipita una materia colorante in rosso, applicabile direttamente alla tintura ed alla stampa, mentre nella soluzione rimangono arsenito ed arseniato di calce in quasi il considerevole. Quella parte frattanto che non si discioglie nell'acido cloridrico freddo è ripreso a caldo con altro acido cloridrico, vi si sciolgono la materia viola e la materia pulce, si filtra e si tratta con acqua di calce, per cui si forma un precipitato di sostanza colorante viola e grigiastra. Anche le acque madri di questo precipitato contengono dell'arsenito e dell'arseniato di calce, per cui si mescolano alla soluzione precedente dei medesimi sali, e si concentrano per ritrarne un prodotto che giova come solo per dare la tinta.

Le materie colorenti rosa, viola e pulce sono so-

bolido parzialmente nell'acido solforoso, tale soluzione basta bollire, per scacciare l'eccedenza dell'acido, sangono con grande facilità la lana e la seta in tinte purpuree. Ciò che non si scioglie nell'acido solforoso si usa poi per lacca nella carta da tapezzeria.

Lacche di rosanilina. — Abbiamo detto altrove che la rosanilina non forma lacca nè coll'allumina, nè coll'ossido di stagno, nè con altri ossidi metallici per cui non si potrebbero con essa fabbricare delle lacche in quel modo che si usa per colori vegetali. Ma poichè fu riconosciuto che il tannino combinandosi colla rosanilina produce un composto che è insolubile o quasi insolubile, e che mostra è sensibile nonmanco coll'allumina gelatinosa e coi sali di allumina, si pensò di giovarsi di tal mezzo per prepararle.

Depouilly e Lauth osservarono che, precipitando il rosso di rosanilina con una soluzione contenente del tannino, si ne ricavano dei colori sensibili, applicabili per la stampa delle tele e lanne, posteriormente studiò il precipitato che si forma tra l'acido tannico e il rosso di anilina e ne descrisse le proprietà. Ogniqualvolta dice il Hoppe si aggiunge una soluzione di tannino puro ad una di nitrato di gallia preparata di fresco ad una soluzione acquosa di un sale di rosanilina neutro ed alquanto lievemente acido, si forma un precipitato fiocoso e polverulento, che possiede un rosso di carmino magnifico. Qualora il sale di rosanilina fosse troppo acido, si dovrebbe neutralizzare con un carbonato alcalino.

Per tale preparazione si preferiscono quelle soluzioni di rosanilina le quali sono troppo diluite per potersi concentrare, e perciò le acque madri da cui si depositarono i sali di rosanilina cristallizzati, dacchè il prodotto riesce meno costoso. Il tannato di rosanilina ha proprietà tinctorie, a seconda che prende sostanzialmente i bagni concentrati o diluiti, caldi o freddi. Quando si precipita un sale di rosanilina in soluzione acquosa concentrata e calda, con soluzione pure concentrata di tannino, il precipitato è in forma di una massa porosa, come una spugna molle, e di colore rosso bruno molto cupo e se la temperatura era alta abbastanza, il precipitato può essere fuso del tutto. In questo caso le acque madri che si decantano possieggono di frequente un colore rosso intenso in ispecie quando si adoperò il tannino in eccesso, perchè sembra che si formino dei tannati acidi assai più solubili del tannato neutro. Il precipitato fuso si solidifica nel raffreddare, e talvolta, quando è secco, mostra dei bei riflessi metallici dorati.

Se si prendono le soluzioni di rosanilina e di tannino fredde e diluite, ed evitando un eccedenza sovverchia del tannino, si forma un precipitato ora fioccoso, ora polverulento, minutissimo e di un magnifico rosso di carmino, talmente bello, che può stare al paro col carmino di cocciniglia più apprezzato, si lava con acqua e si fa seccare a bagno-maria. Per lo più il liquido in cui avvenne la precipitazione rimane scolorito interamente.

Se vuolsi che il precipitato si arricchisca al possibile di rosanilina, devesi stemperare ancora umido con altra soluzione di rosanilina, purificata in precedenza dalle materie eterogenee, seguitando ad agitare finchè il liquido rimanga scolorito, o che il colore del precipitato sia cresciuto d'intensità quanto si desidera.

Il tannato di rosanilina quando si espone al calore diviene più cupo con cadenza al viola, spingendo di più il calore si fa bruno, ed in ultimo si decompone. È solubile nell'alcole, nello spirito di legno e nell'acido acetico in rosso carminato vacillante, cogli acidi gagliardi passa all'arancione o si discioglie. A questa soluzione aggiungendo dell'acqua ricompare il rosso con pendenza al viola, o sembra dapprima che la materia rimanga disciolta, ma col tempo si depone in rosso viola, lasciando il liquido più o meno colorato di rosso, secondo che il tannato era più o meno saturo di rosanilina.

Trattandolo cogli alcali caustici è decomposto e scolorito, in breve si imbrunisce, per l'intervenire che l'ossigeno dell'aria fa sulla base all'acido tannico.

Fatto bollire coll'acido cloridrico non si altera in sulla prima, ma seguitando nella bollitura si guasta e formasi un residuo di rosso, di viola sporco e di una materia nera insolubile.

Trattato a caldo colla soda o la potassa, si scioglie parzialmente in grigio nero, senza che la materia colorante rossa rimanga distrutta, perchè, tanto la sciolta quanto la indisciolta, trattate coll'acido nitrico, ricuperano il loro colore.

È il tannato di rosanilina che, precipitato da un liquido in cui fu stemperata dell'albumina gelatinosa, produce le più belle lacche di carmino di anilina. Facendo agire su di esse lo spirito di legno greggio, se ne hanno dei colori viola ed azzurri, forse analoghi a quelli che si producono tra l'aldeide e i sali di rosanilina.

Caratteri dei rossi di rosanilina. — La rosanilina o fucsina preparata col mezzo del bicloruro di stagno (vedi pag. 24) possiede secondo il Gerhardt, i caratteri seguenti: è solubile in rosso vivo nell'alcole e nello spirito di legno, meno nell'etere e nel solfuro di carbonio, discretamente nell'acqua in ebollizione, la quale raffreddandosi la depone in pagliuole iridescenti, senza forma cristallina precisa. Si scioglie in giallo nell'acido nitrico puro, e ripiglia il rosso diluendo coll'acqua. La soluzione nitrica evaporata a bagno-maria depone dei cristalli prismatici, che visti col microscopio hanno l'aspetto del nitrato di ammoniaca e sono colorati di bruno.

Trattata coll'acido solforico concentrato, sprigiona

in copia dei vapori di acido cloridrico (essendo essa un cloruroto), e produce una soluzione gialla, la quale nel raffreddare si rapprende in una massa di pagliuole micacee e gialle. Saturando col carbonato di barita il liquido acido, rimane in soluzione un solfito che cristallizza in aghetti incolori.

Facendo agire l'acido cloridrico su la fucsina, si scioglie in giallo, e la soluzione fornisce dei cristalli prismatici bruni.

Sì il nitrato che il solfato ed il cloruroto in soluzione gialla precipitano in fiocchi di un rosso carmino, poco solubili nell'acqua, solubilissimi nell'alcole quando si saturano coll'ammoniaca, e quali fiocchi si scolorano e si trasformano in una materia bianca e solubile, se l'ammoniaca è in eccedenza, e si aggiunge potassa, per rincolorirsi e dilucidarsi con acqua o saturando con un acido. Tale scoloramento e rincoloramento si ottiene pure nei tessuti di cotone albuminati, tinti colla fucsina.

Persoz, De Luynes e Salvetat esaminarono le proprietà dei rossi di anilina, dopo averli purificati come sopra per dire.

Li scolorirono nell'alcole, li trattarono con ammoniaca, filtrando, saturando il liquido ammoniacale con acido acetico, aggiungendovi una soluzione satura di bicromato di potassa, raccogliendo il precipitato sul feltro, e lavandolo con acqua fino a che sia tolto il bicromato per intero: si ha il rosso d'anilina, che formano reazioni identiche, comunque ne sia l'origine. È solubile nell'acqua calda, e la soluzione acquosa reagisce come segue.

Gli alcali ed i carbonati alcalini lo scolorano a freddo e a caldo senza distruggere il colore, poichè ricompare saturando con un acido.

Il bicloruro di platino vi forma dapprima un lieve torbido, che cresce col tempo in precipitato porporino viola.

Il tricloruro d'oro vi ingenera un precipitato porpora cupo.

Il solfocianuro di potassio dapprima non dà reazione, poscia vi induce un precipitato del colore della porpora di Cassio.

Il protocloruro di stagno, a freddo, lo scolora quasi del tutto, a caldo lo volge al rosso della feccia del vino, e se in allora vi si stilla qualche goccia di carbonato sodico, dà origine ad un precipitato di lacca rosa.

Il bicloruro di stagno altera a freddo la soluzione di rosanilina o più a caldo, dacchè, quando si riprecipita il colore, appare in forma di una lacca rosigna e sporca.

Il manganato e il permanganato di potassa non vi formano precipitato, ma fanno passare il rosso al bianco.

L'ipoclorito di soda ne fa volgere il rosso al violaceo; l'acido solforoso lo scolora, ma il colore ricompare usando con precauzione un agente ossidante; il cloro lo mutazzera dapprima e poscia lo scolora, l'ipoclorito di calce a freddo lo scolora in parte, e a caldo lo distrugge tanto che il protocloruro di stagno non fa più riapparire il colore.

I sali neutri di base alcalina precipitano la rosanilina dalla soluzione, se questa sia concentratissima.

Sua tenacità si riconosce facilmente il rosso d'anilina, non solo per la splendidezza della tinta, ma ben anco perchè passa al giallo puro col semplice contatto di un acido forte, e l'acqua fa ritornare il colore primitivo.

Natura e composizione del rosso di anilina. — I varii rossi di anilina sono tutti a base di rosanilina, come già vennero discorrendo, e la rosanilina quando è in istato libero non possiede colore.

Per preparare la rosanilina in istato libero se ne prende l'acetato in soluzione bollente, e si precipita coll'ammoniaca. Ma qualora si voglia per bisogni dell'industria si preferisce il cloridrato o fucsina, sciogliendone 25 chil. in 500 litri d'acqua, a cui s'aggiungono 5 litri di acido cloridrico e si fa bollire, versandovi in allora in una sola volta 30 chil. di bicarbonato di soda cristallizzata a 38° B. Si mesce ben bene, si fa bollire per pochi minuti, e si toglie il fuoco. Pel raffreddamento si ottengono 16 chil. di rosanilina cristallizzata.

La rosanilina libera è poco solubile nell'acqua, solubile in rosso nell'alcole, insolubile nell'etere e negli oli grassi neutri, mentre si scioglie negli acidi grassi, per cui col mezzo di essa si può conoscere se un dato olio sia soggiacente ad irrancidimento. Scaldandola fino a 130° non muta di peso, ma a temperatura più elevata si scompone, sprigionando anilina ed un altra base cristallizzabile.

Combinandosi cogli acidi forma due sorta di sali, i primi ad un equivalente di acido per uno della base, ed i secondi a 2 equivalenti di acido. Si preparano o per combinazione diretta, ovvero facendo bollire un eccedenza di essa col sale ammoniacale dell'acido che lo si vuole combinare.

I sali con un equivalente di acido cristallizzano ed hanno un bel colore verde dorato splendente; sono solubili se la loro soluzione è di un rosso cremisi, posseggono molta stabilità. I sali acidi sono di un giallo bruno, e si sciolgono mantenendo il detto colore, l'acqua li decompone facilmente.

Il *cloridrato di rosanilina* è la fucsina comune, e cristallizza in rombi di un verde dorato, solubili nell'acqua, poco solubili nell'alcole ed insolubili nell'etere.

Il *nitrato di rosanilina* si forma facilmente, sciogliendo la base nell'acido nitrico diluito e caldo, e costituisce l'azalina di Gerber e Kersten ed il rosso di Lauth e Depouilly.

Il *solfito di rosanilina* si forma tra una soluzione

acqua di acido solforoso e dell'idrato della base. Coll'acido in eccedenza avviene decomposizione, per cui nel liquido si trova il solfato di una nuova base, la leucanilina. Ugo Schiff osservò che facendo agire le ridondi col solfito acido se ne hanno dei composti azzurri o viola, come avviene negli altri sali di rosanilina.

Gli agenti riduttori, come ora si accennò per l'acido solforoso, la trasformano in leucanilina, la quale nella sua composizione contiene due atomi d'idrogeno di più. L'effetto si consegue o col mezzo dello zinco e dell'acido cloridrico, o col solfidrato d'ammoniaca.

Quando si aggredisce la rosanilina, in istato di cloridrato od in soluzione acquosa, collo zinco metallico in polvere fina, se ne ha una materia gialla, la quale nell'ossidarsi ingenera un corpo colore di marrone.

Operando con una soluzione d'acido solfoforoso su di essa e sovra taluno de' suoi sali, si forma una sostanza gialla, che disciolta nell'acqua e trattata con ammoniaca forma un precipitato dello stesso colore: contiene una base che non le perunce mammata.

Per opera degli agenti sondati formano varii derivati, che fino ad ora non furono studiati essenzialmente, ma che furono applicati nella tintoria in forma di colori bruni.

Sottoposta a tali reazioni, che ne indotta a far cambio di uno o più atomi del proprio idrogeno con proporzioni equivalenti di varii idrocarburi o di altre molecole complesse, di maccanicate a dei prodotti ora viola, ora bruni, ora azzurri, di cui si potrà vedere il modo di formazione ove si tratta dei detti colori.

Circa poi alla costituzione chimica della rosanilina, alle sue trasformazioni, ai derivati, non parendo qui luogo opportuno di ragionarne, ne sarà discorso in altro luogo (vedi ROSANILINA, chim. gen.).

Appendice ai rossi di anilina e suoi derivati.

Fino ad ora ci occupammo dei rossi di tono scarlatto (*fucsine, azaleine*), che si preparano trasformando l'anilina in rosanilina, poichè sono quelli che hanno maggiore importanza per l'arte tintoria, ora, a modo di aggiunta, diremo di qualche altro rosso, di tono diverso, e che pure fu posto in commercio.

Rosso porpora di Stark. — Si prende l'anilina estratta dalla nitrobenzina, commista perciò una toluidina ed alcaloidi complessi, e le si aggiunge un peso uguale di acido cloridrico del commercio. Allorchè l'anilina si scioglie nell'acido, si diluisce con un volume eguale di acqua e si mescola accuratamente. Frattanto devesi aver sciolto del prussiato giallo di potassa in peso uguale a quello dell'anilina, in 10 volte il peso d'acqua, e tale soluzione si aggiungerà a quella dell'anilina nell'acido, e si scalderà ad ebollizione, facendo bollire per due a tre ore. A termine di questo tempo, lasciando raffreddare, si avrà un precipitato copioso di un azzurro bigio, che si separerà dal liquido, colla decantazione o la bollitura, e si laverà due a tre volte con acqua. Umido ancora si farà bollire di nuovo, per un ora o due, con una soluzione di acido tartarico fatta con una parte di acido e due parti di acqua. Si filtrerà il liquido acido che sciolse la materia colorante, e si ripeterà il trattamento sul residuo qualora si conosca che non fu esaurito.

Raffreddato che sia, si estinguerà l'acido con ammoniaca in lieve eccedenza, e si avrà la materia colorante precipitata, che si laverà per decantazione o per filtrazione, al fine ancora e indi sciogliere nell'alcole metilico. Così procedendo si avrà di un porpora molto bello e splendente, e lo fu dato il nome di *cresilene* (1).

Rosso granato di Schultz. — Si prepara prendendo cloridrato di rosanilina o fucsina 15 chil., alcole 100 litri, acqua 80 litri, ammoniaca liquida 60 litri. Si fa sciogliere ogni cosa a caldo ed allorquando la soluzione ne compiuta vi si fa gorgogliare una corrente di gas nitroso. Si forma un precipitato di colore granatino che si lava con acqua e si adopera per la tintoria.

Rosso cinese di Calgy. — È conosciuto anche col nome di rosso d'anilina economico, e si vende ora in polvere, ora in cristalli, e col mezzo di esso si ne hanno più colori, i papavero rosso, il cremisi, il giallo bruno, ecc., mescolandosi con altre materie colorenti, ma non ci è noto il modo con che si prepara (2).

Rosso papavero, detto geranosina di Lathrop. — Per ottenerlo si prende come segue: si scioglie un chil. di un sale qualunque di rosanilina in 10 ettolitri di acqua bollente, e si lascia raffreddare la soluzione fino a 45°.

In altra parte si stemperano 4 chil. e mezzo di bicarbonato di barite, di calcio, oppure di stronzio in 25 litri di acqua fredda, aggiungendovi 10 chil. di acido solforico mondrato.

Si uniscono i due liquidi, e la soluzione di rosanilina passa immediatamente al giallo cedrino, per indi rimanere scolorata a termine di pochi minuti. Si filtra affine di separare il solfato di barite formatosi, e si scalda il liquido a poco a poco fino a temperatura dell'ebollizione. Si vede che, durante il progressivo scaldamento, si va colorando ed acquista il massimo del colore dopo due minuti di bollitura.

(1) Noi ignoriamo se questa *cresilene* di Stark sia identica o diversa dalla *toralina* che lo stesso autore avrebbe ottenuto col prussiato rosso di potassa (vedi a pag. 27). Neppure sole che ci venne sospetto, non si tratti di una sola e medesima sostanza.

(2) Vedi Tavola I, n° 7.

La granatina o colore papavero è solubile per intiero nell'alcole, e parzialmente negli acidi, ma sopra nell'acido cloridrico. Formano tinte di un bel rosso papavero, le quali tuttavolta non aggiungono il lustro di tale varietà di tinta che si ha colla cocciniglia. Gli acidi ne avvivano il tono, l'ammoniaca la distrugge (1).

Del rimanente mezzone e porpora meglione essere classificati in voce, perciò rimandiamo a quella parte dell'articolo dove si tratta di questi, in ispecie della loro preparazione col bicromato di piombo.

Scarlatto di fucsina. — Vanamente si tentò per qualche tempo di tingere in scarlatto con colori di anilina. Anche dopo molta prova si riuscì in Inghilterra ad avere da tono scarlatti ed amaranti colla fucsina, da poter rivaleggiare con quelli che fornisce la cocciniglia. Zulkowski, volendo imitare gli scarlatti inglesi, cercò quale delle materie coloranti gialle, date primamente sulle stoffe, fosse atta a marinare colla fucsina, in modo da produrre uno scarlatto vivace, ed osservò quanto segue.

Un drappo che ricevette un fondo di acido picrico, quando è immerso in soluzione concentrata di fucsina, produce una tinta fosca, ma se la soluzione è molto diluita, ne risulta uno scarlatto vivacissimo. I detti effetti si hanno allorchè, in cambio dell'acido picrico, si dà un fondo di giallo di Marziani, ossia di dinitroanisolo.

Per riuscire ad un effetto migliore si valse dell'estratto di grana di Avignone in cambio di acido picrico, ed anche della flavina, operando come segue: dapprima si lava compiutamente il drappo, poscia si fa digerire per un ora entro bagno di tartaro raffinato, di cloruro di stagno e di allume, affine di mordanzarlo. Si spremo e lava e si tuffa in bagno ad 30° centigr., fatto coll'estratto del grana di Avignone e colla flavina, fino al tono occorrente, e si spremo e lava di nuovo, ad avere l'acqua dei lavacri scolorata. Per vedi passare allo scarlatto, si prepara un bagno alcalino di fucsina, con 12 p. di carbonato di soda cristallizzato, con 0.145 di fucsina (sciolta previamente nell'alcole o nell'acqua) e 1000 p. di acqua, e si scalda da 50 a 60° c., gettandovi del vapore. La fucsina nella soluzione sodica perde del suo colore vivace, e n'acquista una tinta simile a quella della lacca pallida. Vi si immerga e ripassa più volte il drappo, tenendo il bagno a 55° c., dapprima non apparisce che uno scarlatto debole, se non che, di mano in mano che la materia colorante compenetra la fibra, l'intensità si sviluppa in modo da ottenersi uno scarlatto vivacissimo, il quale può volgere all'amaranto od al rosso di papavero, quando si spinga più innanzi la reazione. La temperatura dev'essere conservata tra 50 e 55° c., e il bagno dev'essere neutro, con aggiunta di lacca o di carbonato di soda, mentre si va operando. Se il calore del bagno fosse spinto verso la bollitura, lo scarlatto apparirebbe debole, se tenuto al di sotto dei limiti notati, la tintura non si farebbe che troppo lentamente, e il fondo giallo sarebbe tolto dal liquido alcalino.

Io approvo, nella prontura a caldo, importa che si usino torchi idraulici, con piastre scaldate dal vapore di debole tensione, affine di evitare un imbrunimento della tinta, applicando frattanto una pressione più gagliarda dell'ordinario, per supplire la parte alla deficienza dello scaldamento.

III. Colori azzurri.

Runge fino dal 1834 osservò che l'olio di catrame fatto agire coll'ipoclorito di calce produce una sostanza di un colore azzurro cupo, simile a quello dell'ammoniaca di rame, ed avendo estratto il prodotto da cui nasceva tale colore, lo trovò di natura basica e gli diede il nome di *chinoide*, che significa corpo che ingenera l'azzurro. Sottoponendo le sue indagini con altri agenti ossidanti, ottenne anche il viola, il rosso porpora ed il rosso cremisi.

Fritsche nel 1840 si avvide che l'anilina coll'acido cromico formava un precipitato azzurro scuro, e coll'acido cloridrico unito al cloruro di potassa, un bell'azzurro di indaco.

Hoffmann fino dal 1843 vide che l'anilina andava a tingersi in azzurro cupo con aggiungervi qualche goccia di acido nitrico fumante, ovvero coll'acido cloroso.

Beusenhartz trovò pure un colore azzurro per l'azione sull'anilina del bicromato di potassa coll'acido solforico concentrato, e Béchamp nel 1860 notò che l'anilina dava nascimento ad azzurro facendovi gorgogliare del cloro, e facendo agire su di essa il perclorato di ferro a temperatura di 180 a 200°.

Nei primi mesi dell'anno medesimo la casa commerciale Girard, Marnas e Bonnet di Lione pose in vendita una materia colorante azzurra, tratta dall'anilina, cui diede nome di *azulina*, la cui composizione non è anco nota, e che fu il primo degli azzurri ad essere adoperato come prodotto industriale.

Girard e Delaire nel luglio dell'anno suddetto presero una patente per un loro colore che chiamarono *azzurro di Lione*, e che fino ad ora rimane il dominatore dei colori consimili, estratti dall'anilina e dai suoi derivati.

In appresso furono posti in vendita altri azzurri, fra cui l'*azzurro di luce*, l'*azzurrina*, l'*azzurro di Mulhouse*, l'*azzurro di Parigi*, l'*azzurro di roccellina*, ecc. ecc. Noi verremo descrivendo i principali.

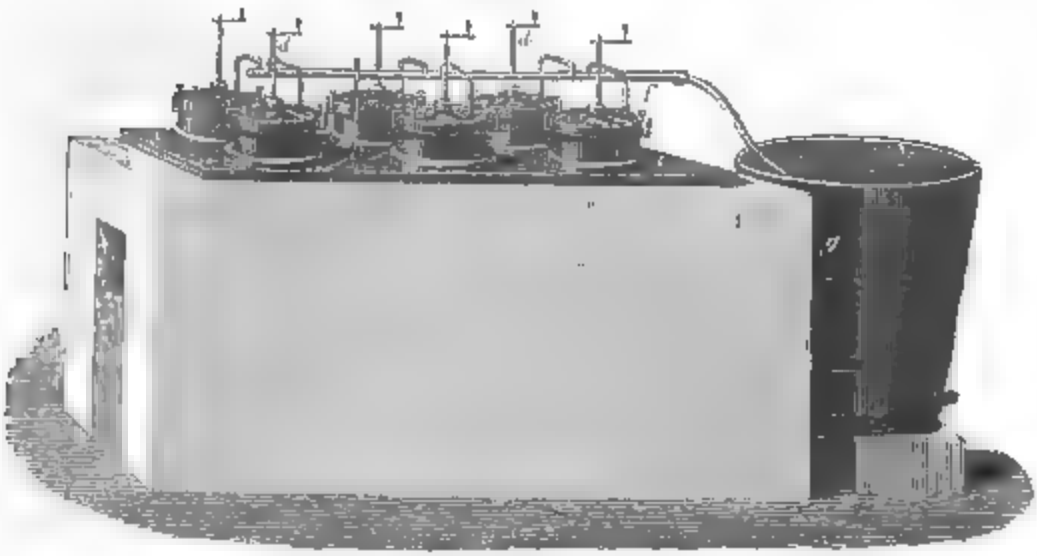
Azzurro di Lione. — È una delle materie coloranti di maggiore importanza che si estragga dall'a-

(1) Vedi Tavola I, n° 8.

nilina, ed occorrono alcune avvertenze affine di conseguirlo di tale bellezza che nulla lasci da desiderare. L'esperienza dimostrò che si deve scegliere un sale di rosanilina, puro, scevro di toluidina, e contenente un acido debole, e di preferenza un acido organico, come sarebbero l'acetico, il valerianico, l'oleico od il benzoico (1).

L'apparecchio entro cui si fa l'operazione è rappresentato da la fig. 4, composto di più caldaie *c c c*, collocate in un bagno d'olio comune *b b*, che è scaldato entro un solo forno *a a*. Il bagno è chiuso da un coperchio con altrettanti fori a disco quante sono le caldaie, e porta alcuni fori qua e là, in uno dei quali si tiene un termometro, indicante il grado di

Figura 4



temperatura. Ciascuna caldaia va chiusa con un proprio coperchio fermatovi con morsette, ed ha la capacità di 24 a 40 litri. Sono fatte di ghisa smaltata internamente. I coperchi hanno nel mezzo una gola circolare a stoppa, entro cui si può muovere un agitatore *d* affine di sbattere il contenuto durante la reazione, inoltre ha un altro foro laterale tubulato, che si tien chiuso con turacciolo di legno, mentre dall'altra parte porta una canna, che si inalza, si piega due volte a gomito, e mette capo in una canna maggiore comune a tutti, entro cui si raccolgono i prodotti volatili, i quali passano in un refrigerante *g*, il cui serpentino si connette con detta canna col mezzo di un condotto mobile *f*.

La mescolanza produttrice della materia colorante si fa nelle proporzioni convenienti secondo la quantità o la capacità dei recipienti, osservando le proporzioni di 10 parti in peso di acetato di rosanilina cristallizzato, 30 di anilina che distilli ad un grado di temperatura non elevato, per esempio, da 175 a 180°, e scevra affatto di toluidina, di una parte e mezzo di acido benzoico, e di due parti ed $^1/_2$ di lisciva di soda caustica della densità di 38° B. Si versa la mescolanza nelle caldaie, e si scalda nel bagno d'olio da 280° fino a 210° progressivamente, stando a Lauth, ed a 190° e non molto al dissopra, stando a Perkin. Si mantiene il calore a tal grado per circa 3 ore.

Nella prima ora, pigliandone de' saggi col mezzo del foro tubulare di uno de' coperchi, si vede che il colore va passando dal rosso a viola; e nelle ore successive muta di mano in mano ad un viola più cupo, finchè in ultimo diviene di un azzurro schietto. Si conosce che l'operazione è al termine da ciò, che, lasciandone cadere una goccia sopra una lastra di vetro, e stendendovela sopra con un poco d'acido cloridrico, vista al lume di una candela apparisce unicamente azzurra, senza misto di viola.

Si toglie il fuoco dal forno, si versano nella caldaia 100 parti d'acqua e 30 d'acido cloridrico, si fa bollire e si feltra, l'azzurro essendo insolubile rimane raccolto sul feltro. Si lava accuratamente e si ottengono 12 parti di azzurro, atto alla tintura ed alla stampa della lana, per le 10 parti di acetato di rosanilina adoperato.

Quando si voglia quel colore che è detto *azzurro di luce*, si tratta il precedente per due o tre volte con cinque volte il peso di alcole tepido, il quale scioglie le parti più violacee del prodotto, e fornisce come residuo insolubile l'azzurro di luce perfetta-

(1) Vedi Tavola II, n° 9.

[illegible] parte. Da 12 parte di azzurro [illegible] si ritraggono [illegible] di azzurro di [illegible] 1)

Le [illegible] che [illegible] le parti [illegible], sono destinate affine di recuperare l'alcali impiegato e per [illegible] un colore di azzurro pendente [illegible] che [illegible] come l'altro.

Le acque madri del primo lavaggio contengono una proporzione notevole di cloruro di sodio [illegible] trattano con cloruro di [illegible] che [illegible] libera l'acido. Per tal modo si recupera un terzo in peso dell'alcali che la pesta [illegible]

Altri [illegible] azzurro grezzo [illegible] con acqua di cloro per separarne le parti che si sono [illegible], poi lo versano nell'acqua acidulata coll'acido cloridrico. Lavano la parte indecomposta con acqua finchè le resta qualche cosa di solubile.

Un altro processo che produce una sostanza ora di [illegible] azzurro è quello indicato da Barde. Consiste nel prendere del cloruro di rosanilina [illegible] 30 per 100 del suo peso di acido di soda e evaporare la mescolanza a secco e [illegible] si aggiunge [illegible] nella quantità che [illegible] nel processo precedente [illegible] una quantità di [illegible] che corrisponde in peso al 10 per 100 del cloruro di rosanilina.

Si scalda nella caldaia a 175°, e si mantiene detta temperatura finchè la materia abbia acquistato un colore azzurro [illegible] si lascia [illegible] il prodotto della caldaia e si lo scaldano [illegible] una parte e mezzo di acido cloridrico concentrato. La materia azzurra rimane insolubile e galleggia sul liquido; si raccoglie [illegible] una volta coll'acqua e si la bollire con 5 volte il peso di una lescivia di soda caustica a 27° B. Sono 30 minuti di bollitura [illegible] con 15 parti d'acqua bollente e si filtra [illegible] precipitato [illegible] su filtro [illegible] acqua madre. Il rimanente si raccolta la materia con una volta il peso di acido solforico diluito con 10 parti d'acqua e la bollire per 15 minuti [illegible] filtra e si lava. Riguardo alle [illegible] cloridriche [illegible] contengono della rosanilina pura e della rosanilina [illegible] si diluiscono con una parte ed un oltre di acqua, raggruppando il peso a quello dell'azzurro grezzo [illegible] si ha un precipitato di rosanilina [illegible] dopo che si aggiungono altre 23 parti di acqua e si precipita la rosanilina mescolandola [illegible] il liquido separato dal secondo precipitato si [illegible] e si aggiungono acetato e cloruro di soda che formano una quantità notevole di cloruro di rosanilina pura.

L'azzurro di Lione è insolubile, è posto in commercio sotto forma di una polvere granulosa azzurra con riflessi rossi di rame, [illegible] insolubile, perchè dev'essere [illegible] nell'acido prima di [illegible] nel bagno di tintura.

Azzurro di Parigi — Persoz, Delarouze e Salvetat nel 1861 hanno [illegible] un altro azzurro, che preparavano valendosi dell'anilina [illegible] e non della rosanilina. Operavano [illegible] in tubo chiuso a 180° per 20 ore. Il prodotto di [illegible] con 10 gr. di anilina, il prodotto era di un azzurro [illegible] e permanente, senza perdere nè si [illegible] ed è [illegible] di bagno in libro animale mediante un semplice trattamento coll'acqua. Vuole colla sua [illegible] non molto di [illegible], [illegible] agli acidi [illegible] cogli alcali deboli e [illegible] di rosso [illegible] cogli alcali concentrati. 2)

Allorchè si estrae in forma di massa bruna e vischiosa dal tubo in cui si prodotto e si esaurisce con acqua bollente [illegible] nell'acqua in azzurro [illegible] Filtrando la soluzione aggiungendovi [illegible] si precipita la materia azzurra che si [illegible] in [illegible] e la [illegible] nell'acqua e si precipitano col cloruro di sodio [illegible] più volte, finchè non separata una materia verde la quale è solubile nel liquido [illegible] azzurro [illegible] è insolubile. In ultimo dalla soluzione acquosa pure si precipita l'azzurro con alcune gocciole di acido cloridrico, e devesi [illegible] finchè si lavano prima con acqua acidulata dal acido cloridrico e poi con acqua pura, finchè il lavaggio [illegible] a colorare. Si può [illegible] facendolo [illegible] a caldo nell'alcool, da cui si depone per raffreddamento in aghetti di un azzurro [illegible] comunque per l'aspetto al solfato di rame ammoniacale. Sono solubili nell'acqua, nell'alcool, nello spirito di legno e nell'acido acetico, insolubili nell'etere e nel solfuro di carbonio. Si fondono al calore e si decompongono spandendo dei vapori violacei. Lasciando [illegible] si scioglie in color d'ambra, che passa ad un azzurro [illegible] quando si diluisce con acqua, ma se [illegible] è molto con alcool, lo decompone in azzurro senza [illegible] per la bollitura. Sono [illegible] dall'acido solforico, che li scioglie in bruno granato, sono decomposti dal cloro, non già dall'acido solforico nè a caldo, nè a freddo.

Kopp aveva supposto che l'azzurro di Parigi e quello di Lione fossero identici fondamentalmente, ma il Wolff dimostrò che differiscono di assai anche rispetto alla composizione. Spingendo più innanzi l'analisi dell'azzurro di Parigi ed a suo valendosi del processo di prendere coll'acido solforico, si ottiene una bella materia gialla con dodici atomi di ossidrile. È una polvere bruna che si scioglie in giallo nell'acqua e nell'alcool e che trattata col cloruro di stagno per sei mie [illegible] e [illegible] ch-

1) Vedi Tavola II, n° 10

2) Vedi Tavola II, n° 11

[illegible], presenta un magnifico verde atto a tingere la lana e la seta e di tono verdognolo alla luce artificiale come appare dagli altri verdi.

L'azzurro di Parigi in soluzione è precipitato dall'ammoniaca [illegible] ed è pure precipitato dagli acidi, dagli alcali e dai sali alcalini. Sappiamo e rilevammo in nostato di un agente riduttivo e di una base alcalina come la [illegible].

Se si vuole conoscere la differenza che passano tra le proprietà dell'azzurro di Lione e dell'azzurro di Parigi, troverà la notevole differenza che il primo è insolubile affatto nell'acqua, mentre il secondo si è solubile qualora non si si contenga un acido [illegible] od un sale. Tale differenza si riscontrerà nuova in altri azzurri analogamente preparati con metodi diversi da quali si trattarà brevemente più innanzi e non è difficile da riconoscere. Come è non dimentichiamo dell'azzurro di Lione contiene un notevole [illegible] che forse avrebbe condotto a dare la preferenza all'azzurro di Parigi, qualora non si fosse trovata maniera di modificarlo e renderlo [illegible] di [illegible] e di tutto ciò si fosse [illegible] e dovere valere dal [illegible] dell'azzurro di Lione. Nel [illegible] sarebbero [illegible] la [illegible] che il [illegible] non [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

Rochleder [illegible] Bonnet e Dorr ed altri [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

rodando come per la preparazione del rosso, può fornire una mescolanza di azzurro, di viola e di rosso.

Il nitrato di anilina in soluzione acquosa, con aggiunta di clorato di potassa in polvere, di un po' di zucchero e di un acido forte, produce, scaldando blandamente un precipitato cupo che lavato con acqua pura ed indi con acqua bevemente ammoniacale è di bel colore azzurro. Trattato con alcole, cede una materia violacea poi sciolta nell'acido solforico freddo, ne riprecipita diluendo con acqua. Lo stesso nitrato d'anilina trattato col perclorato di ferro ingenera una materia azzurro-violacea, somigliante alla precedente.

Una mescolanza a secco di prussiato rosso di potassa e di nitrato di anilina, che poi si diluisce con acqua, e si scalda da 50 a 60° forma un composto che, raccolto su feltro e seccato, si scioglie nell'alcole in rosso-viola ricchissimo.

Una parte di anilina con 10 parti di acido cloridrico del commercio, diluito da 100 parti d'acqua, a cui si aggiungono a poco a poco 2 parti di bicromato di barite, produce, dopo 3 a 4 ore, un precipitato copioso azzurro, che si raccoglie su feltro, si lava con acqua bollente e si scioglie nell'alcole. Somiglia nelle proprietà a quello che si ottiene col clorato di potassa.

Il rosso d'anilina preparato coll'acido nitrico, trattato con acido gallico, sciolto nello spirito di legno (5 di acido gallico per 100 di solvente), ed arrorato con un acido forte, dà successivamente ad un viola e ad un azzurro, secondo le proporzioni degli ingredienti, quanto colori sono solubili nell'acqua. Ma se il sale di rosanilina fu precipitato precedentemente coll'acido tannico, e se trattasi il tannato, come testè fu detto, si ha il viola o l'azzurro che sono insolubili.

Col nome di azzurro di Molhouse si conosce un colore che si fa mescolando il nitrato di rosanilina con una soluzione alcalina di gomma-lacca. Occorrono 50 grammi di gomma-lacca bianca in polvere e 18 di carbonato di soda in cristalli che si pone a bollire, e indi vi si aggiungono 50 gr. di una soluzione di nitrato di rosanilina, fatta nelle proporzioni di 1gr,25 del nitrato per 50 c. c. tanto di acqua, quanto di alcole. Dopo un'ora di bollitura, nel cui mentre vi si versa tant'acqua quanta è quella che evapora, si ha un colore azzurro che per la tinta somiglia al solfato di rame ammoniacale.

Facendo agire l'aldeide nella soluzione solforica del rosso di anilina formato per l'azione dell'acido nitrico sulla medesima, e se dopo un'ora di contatto, si neutralizza colla soda, precipita una materia colorante di un azzurro viola, che appare di un azzurro permanente qualora il contatto si prolunga più lungamente. Altre aldeidi danno una reazione somigliante.

Questo procedimento fu trovato da Lauth e poscia descritto da Willm con termini alquanto diversi, cioè si sciolgono 20 gr. del rosso puro e cristallizzato in 200 c. c. di acido cloridrico del commercio, poi si diluirà con altrettanto d'acqua e vi si aggiungeranno 100 c. c. di aldeide grezza, prodotta colla distillazione di una mescolanza di acido solforico, di bicromato di potassa e di alcole. Si fa digerire la mescolanza per 24 ore e si neutralizza colla soda in lieve eccedenza. Si lava su feltro finchè il lavacro esca neutro, si scioglie nello spirito di legno puro e si evapora a secco, ripigliando il residuo con ripiglietti lavacri di solfuro di carbonio per separarne una materia resinosa gialla. Si secca di nuovo, si ridisciolge nello spirito di legno diluito con un volume di acqua, si filtra, si evapora la soluzione fino a secco, e si tratta ancora la materia con spirito di legno anidro, da cui si ha per evaporazione una materia azzurra in istato puro.

È solubile interamente nell'acqua, nell'alcole, nell'acido acetico e nella glicerina, da quest'ultimo si depone cristallizzato in pagliuole bronzate, si discioglie in giallo negli acidi e ne è riprecipitato dagli alcali, si discioglie pure in giallo negli alcali caustici e carbonati, e gli alcali ne lo riprecipitano inalterato. I sali neutri ed una tenue quantità di tannino lo precipitano dalle soluzioni acquose ed alcooliche. Scaldandolo in fondo e si decompone facilmente; a 200° è affatto distrutto. Fornisce bei colori e ricchissimi dal malva all'azzurro sulla seta, lana e cotone; e misto col rosso di anilina produce da viola magnifico.

L'acido iodico sciropposo sviluppa un magnifico azzurro quando si mesce a goccia a goccia coll'anilina, ma la reazione è violentissima, la materia si scalda e può procedere fino all'incarbonimento.

Facendo agire l'acido solfidrico per 8 giorni su 400 gr. di nitrato di rosanilina, stemperato a freddo in un mezzo litro di acqua e mezzo litro di alcole di forza ordinaria, il sale di rosanilina si scioglie per gran parte in azzurro, ma quando si venne a sperimentarlo sulla seta e la lana, il colore voltò al rosso sulla fibra, e lo stesso bagno subì ognora trasformazione.

Il cloridrato di anilina può anche per semplice scaldamento, in date condizioni, ingenerare un colore azzurro come fu trovato da Delvaux. Se pone il cloridrato entro pentola papinana e gli si applica, sotto pressione, una temperatura di 200 a 250° senza oltrepassarla. Se ne ha un colore azzurro che è solubile nell'acqua e nell'alcole.

Facendo agire a 100° parti uguali di anilina cristallizzata e di cloridrato di rosanilina per 5 a 6 ore, e bollendo la materia ottenuta con una parte d'acido cloridrico del commercio ed 8 a 10 parti d'acqua, si ha pure un azzurro insolubile che serve per la tintura (Collin).

Monnet e Dury in Francia e Gilbe in Inghilterra pubblicarono un altro processo per l'azzurro, il quale

chiameremo *azzurro di rosanilina*. Dapprima preparano un sale di rosanilina e lo trattano colla soda caustica in soluzione calda e calda, in proporzione di due parti dell'alcali con una parte del sale, e fanno bollire finchè la rosanilina, che è sospesa nel liquido non perde più colore. Prendono 4 parti di acetato di anilina, lo mescolano con 1 parte di rosanilina, scaldano per tre ore tra 160 e 170°, tagliando la materia dal fuoco allorquando ha il colore desiderato. Versano il colore greco in una soluzione di acido solforico molto diluita, che si impadronisce dell'anilina, e rimane un precipitato azzurro, che si fa bollire con acqua più volte, finchè questa rimanga acidulata. La materia azzurra è poscia secata e polverizzata; indi sciolta in 6 ad 8 volte il peso di acido solforico concentrato e precipitata in ultimo con aggiungere acqua in abbondanza. Se poi, in cambio di precipitare subito con acqua la soluzione solforica fredda, si fa scaldare per 25 a 30 minuti da 130 a 140°, e, ciò fatto, si diluisce coll'acqua, si avrà un precipitato che separato dal liquido acido, sarà solubile nell'acqua, e bollente e bevermente imperdita.

Nel primo caso, per l'azione dell'acido solforico a freddo, la materia colorante non acquista la solubilità nell'acqua, ma solo diviene sommamente divisibile, come nel processo indicato precedentemente di Leonhardt, mentre nel secondo la materia colorante risulta combinata cogli elementi dell'acido solforico, come nel processo di Nicholson che è identico al qui descritto.

Wahlin preparò un azzurro con una parte di arsenato di rosanilina, 1 ½ di anilina ed ½ di acido benzoico, scaldando a 170° all'incirca. Williams fece agire insieme una parte in peso di un sale di rosanilina con 4 parti di anilina o 4 parti d'acido alcoro, scaldando da 180 a 200°. Hofmann pose a reagire da 130 a 150° per più ore, una parte di acetato di rosanilina con 2 parti in peso di anilina, così taluno altro, modificando un poco gl'ingredienti e le proporzioni, ottenne dagli azzurri più o meno variati. Frattanto, di tutti i processi descritti e accennati, rimane come il solo industriale quello dell'azzurro di *Lyone* ed insolubile come si ottiene nella preparazione primitiva, e molto suddivisa e sospendibile nell'acqua come per l'azione dell'acido solforico a freddo e la precipitazione dalla sua soluzione alcoolica, e solubile nell'acqua, come si ha pel trattamento dell'acido solforico a caldo.

Azzurro di Rouge — Risulta dall'azione dell'ipoclorito di calce sul cloridrato di anilina. Si fa una soluzione di questo cloridrato e le si aggiunge una soluzione diluitissima d'ipoclorito, finchè si colora in azzurro. Col solo mezzo si fa deporre dal liquido la materia colorante, che si raccoglie su feltro e si purifica lavandola coll'etere e colla benzina.

Scelta nell'alcole, tinge la seta in azzurro violaceo, e colla potassa caustica passa al bruno. È poco stabile e se la soluzione alcoolica stando a sè, quanto le stoffe tinte, sottoponendole al vapore, vengono al marcio.

Composizione e proprietà dell'azzurro di anilina — L'azzurro d'anilina corrisponde ad una trasformazione cui soggiace l'anilina, in quanto che, perdendo 3 atomi d'idrogeno, riceve in contraccambio 3 atomi di un idrocarburo, detto *fenile*, che è quel medesimo che si trova nella molecola dell'anilina, essendo questa un derivato dell'ammoniaca, in cui uno dei tre atomi d'idrogeno è sostituito da un atomo dell'idrocarburo *fenile*.

Vedesi adunque come l'azzurro non possa essere nascimento se non pel concorso simultaneo dell'anilina colla rosanilina, e come nella reazione debbasi sprigionare dell'ammoniaca.

L'azzurro d'anilina scaldato in canonetto chiuso si fonde e si trasforma in una materia rossa, producendo dell'ammoniaca e dei gas infiammabili, che si sprigionano aprendo il canonetto; esaminata la parte fissa, vi si trova rosanilina rigenerata. Nella distillazione secca fornisce un liquido bruno e vischioso, che bolle ad alta temperatura.

Trattato coll'acido cloridrico e lo zinco forma una soluzione limpida, contenente un nuovo corpo, che è la *leucoanilina trifenilica* col sviluppo d'ammoniaca dà nascimento ad una rosanina somigliante (vedi LEUCANILINA).

IV. Colori verdi

Si hanno in commercio due sorta di verdi di anilina, quelli che derivano dall'azzurro di aldeide e gli altri che si formano dalla rosanilina stessa.

Verdi derivati dall'azzurro di aldeide — La scoperta di questa bella materia colorante appartiene a Chorpin il quale, avendo cercato di fissare l'azzurro d'aldeide coi mezzi dei composti di soda, ne ottenne in ricambio la conversione in verde. Per preparare questo colore fece sciogliere la rosanilina nel acido solforico e nel cloridrico, e vi aggiunse dell'aldeide, lasciando la mescolanza a sè per 12 a 18 ore senza scaldare e fintantochè ebbe acquistato un colore azzurro verdognolo. Aggiungendo in ultimo tanto di acqua quanto basti a diluirlo senza però che il colore precipiti, e poscia mescendovi a poco a poco una soluzione d'ipoclorito alcalino e mantenendo acida la soluzione scaldando a bollitura per sciacquare l'eccesso dell'acido solforico e le tracce si ha il verde formoso, che rimane nel solvente. Le proporzioni adoperate furono posteriormente date da Müller di Darmea, e sono di 150 gr. di solfato di rosanilina cristallizzata, sciolti in 440 gr. di acido solforico diluito con ½ in peso di acqua, ed, allorchè tutto il sale è disciolto, aggiungere 225 gr. d'aldeide preparata

col bicromato di potassa. Si scalda al bagno marmo, e quando una goccia del liquido, fatta cadere nell'acqua un po' macchiata, forma un liquido verde cupo, si toglie dal calore. Si hanno in disparte 50 litri di acqua bollente, vi si versa il liquido descritto e vi si aggiungono 450 gr. di sposolfito di soda acidulo nella minor quantità possibile di acqua calda, si fa bollire col mezzo del vapore per alcuni minuti. Si opera in recipienti di ceramica, di ferro smaltato o di piombo.

Lacaze suppone che il verde si trovi già formato nella reazione tra la resorcina e l'aldeide, e che l'sposolfito di soda agisca unicamente come precipitante dei prodotti verdi e violacei che accompagnano il colore principale; esso può essere surrogato dall'acido solfidrico, dall'acido solforoso, dal cloro gassoso, dalla calce e dai fiori di zolfo, ecc. Il verde che resta disciolto può essere poi separato dalla soluzione se vi si aggiunge o del sal comune o del carbonato di soda.

Lacaze prepara il verde con una parte in peso di solfito di resorcina che scioglie in 2 parti di acido solforico e 2 a 4 parti d'acqua, con 4 di aldeide a densità a 1,40, finchè, pigiandone su maggio, questo si scioglie in azzurro verdognolo in 50 volte il peso di alcole. A la pasta versa nella mescolanza da 300 a 340 p. in peso di una soluzione acquosa intiera di acido solforoso, scalda gradatamente da 30 a 100°, e mentre prosegue lo scaldamento aggiunge ancora da 10 a 20 p. di una soluzione acquosa intiera di acido solforoso. Filtra il liquido da cui si separò del solfo libero ed una materia azzurra, indi dopo filtrato mescola da 5 a 20 parti di sale marino, e tanto di soda caustica in soluzione e di carbonato di soda quanto possa bastare per neutralizzare l'acido. Il colore verde precipita, lo separa per decantazione del liquido surnatante, lo lava con acqua e lo discocca al dissecco di 100°. Per rubinocoghetta se macina una parte con 20 di acqua e vi sopraversa 2 parti di acido solforico e 50 a 70 di alcole, e così lo ha rubinocoghetta.

Lauth procede nel modo seguente: scioglie 1 p. di resorcina in 2 p. d'acqua e 2 di acido solforico, indi aggiunge da 4 a 6 p. d'aldeide. Quando l'azzurro è formato lo versa in una soluzione calda di 1 p. di bagno di solfo in 500 p. di acqua, lascia reagire 24 ore ed ha la soluzione del verde atta a tingere la lana e la seta.

Hirzel forma il verde con una soluzione acida dell'azzurro d'aldeide ed il solfidrato di ammoniaca, scaldando il liquido finchè abbia acquistato il colore voluto. Lascia raffreddare e filtra.

Perkin, nelle sue ricerche sui colori di anilina, insegna di preparare una soluzione fredda di solfato di resorcina fatta in 3 p. di acido solforico ed 1 p. di acqua, aggiungervi a poco a poco una parte e mezza di aldeide a mandorle, scaldare a bagnomaria finchè una goccia del prodotto si scioglie nell'acqua in azzurro, versarla in molta acqua bollente, che contenga da 3 a 4 p. d'sposolfito di soda per 1 p. del sale di resorcina, bollire per qualche minuto e filtrare.

Si può adoperare il liquido in tintura direttamente, ovvero si può precipitare col mezzo del tannino e dell'acetato di soda, raccogliere sopra feltro, lavarlo agrodolcemente e consumarlo in pasta, o farlo disseccare, in commercio si ha nelle due forme di pasta e di materia secca.

Fra i vari processi ora indicati industrialmente ne fu combinato uno, a cui si dà la preferenza per la preparazione in grande, e che descriveremo. Si prende 1 chilogr. di cloridrato di resorcina e si scioglie in 2 litri di acido solforico, diluito in 2 litri di acqua. Allorchè la soluzione si è raffreddata vi si sopraversano 4 litri di aldeide, si mescola e si lascia digerire ogni cosa insieme. Finchè un po' del liquido diluito con acqua o con alcole forma una soluzione di colore azzurro puro. Contemporaneamente si devono avere in pronto due tini, contenenti ciascuno 300 litri di acqua scaldata a 70°, a cui si aggiunge, per ciascuno, una soluzione e di un mezzo chilogrammo d'sposolfito di soda, e di 400 gr. di bagno di solfo (pentasolfuro di potassio), al quale si può unire del solfito neutro di soda quando si voglia un verde prodotto al giallo. Fatto ciò, si versa in ciascuno dei tini la metà della soluzione azzurra preparata come fu detto dopo parecchi minuti si filtra ed il liquido contiene disciolta la materia verde. Ne la parte che non si discioglie vi ha una materia azzurra, insolubile nell'acqua e della quale fino ad ora non si può cavare profitto di sorta.

Un parrucchiere tedesco, il *Musterzeitung für Färberei* della fine del 1869, indica le proporzioni seguenti pel detto colore: si scioglie 4 parti di bicromato in 6 p. di acido solforico del commercio, diluito con 2 p. di acqua, e si agita di continuo, finchè si abbia il liquido denso e di un bruno giallognolo, si allora si versa in mastracciò e gli si aggiungono 16 p. di aldeide, si agita accuratamente, e si colloca in bagno di sabbia. Si bollono a caldo nel bagno finchè abbia acquistato un riflesso verdognolo, e che prevaso una goccia e fatta cadere nell'acqua macchiata coll'acido solforico, si abbia coloramento in azzurro. Non appena si avrà questo contrassegno, si travaserà il contenuto del mastracciò in una soluzione bollente di 66 p. d'sposolfito di soda, fatta in 3000 p. di acqua, e si agiterà di continuo. Si lascierà deporre, si filtrerà il liquido due o tre volte per tela doppia o tela, affine di raccogliere nel feltro una materia di un viola sporco, detta *grigio di anilina*, e il liquido chiaro apparirà di un verde puro magnifico, e si potrà adoperare direttamente per la tintura.

Altra preparazione — In Germania si prepara un verde di natura che possiede una stabilità maggiore di quella che ha per lo più il detto colore ottenuto coi metodi descritti.

Si comincia a preparare l'aldeide, mescolando 30 parti di bicromato di potassa con 92 parti di alcole assoluto (1) entro una storta, che deve rimanere occupata fino al terzo della sua capacità. Si aggiunge alla storta un buon apparecchio refrigerante, che può essere un lungo serpentino di metallo, e lo si colloca nella tubulatura un tubo di sicurezza. Per mezzo di questo tubo vi si versa a poco per volta una mescolanza calda di 35 parti di acido solforico concentrato con 30 parti di acqua. Allorquando la metà di mezza dell'acido fu introdotta nella storta, il liquido incomincia a sobbollire e l'aldeide a distillare senza uopo di scaldamento. Il prodotto ottenuto non ha d'uopo d'essere purificato.

Si prendono 4 parti di fucsina o cloridrato di rosanilina purificata dalla materia resinosa, si sciolgono in 6 parti di acqua, vi si aggiungono 16 parti di aldeide e si scalda a 100°, e si continua a scaldare finchè, gettando una goccia del liquido e saturandola nell'acqua macerata coll'acido solforico, si vede che la tinge in azzurro. A tal punto si versa il liquido in una soluzione bollente d'iposolfito di soda, agitando accuratamente. Il liquido passa prontamente al verde, e forma un precipitato grigio, che si deve separare. Quale è, può servire immediatamente per tingere, adoperando come mordente l'ossido di allumina.

La fabbricazione del verde di aldeide ha d'uopo di molte precauzioni, ed, acciò riesca bene, occorre molta pratica negli operai e che si tengano le dose al giusto.

Il colore posto in commercio consta comunemente del colore precipitato col mezzo dell'acido tannico, è adunque un tannato. Si discioglie nell'alcole e nell'acido acetico conservando la sua bella tinta, non è solubile nell'acqua, si discioglie nell'acido solforico colorandolo di un giallo arancio, e l'acqua ne lo riprecipita inalterato (2).

Si può ottenere la base od alcaloide del detto colore, decomponendone il solfato, in soluzione acquosa od alcoolica col mezzo della soda o dell'ammoniaca, per ben riuscirvi torna meglio che si adoperi il verde che fu precipitato col mezzo dell'acetato di soda. La base così ottenuta è di un verde chiaro che somiglia a quello dell'idrato di cromo, è poco solubile nell'alcole, e la bollitura ne altera per intero la soluzione alcoolica. Si scioglie negli acidi, ma quando si mettono a evaporare tali soluzioni si scompongono, quand'anche l'evaporazione si faccia a temperatura ordinaria.

Perkin afferma per l'opposto, che la base mantovata apparisce incolora o quasi scolorita, e che ritorna verde assorbendo l'acido carbonico. È fa d'uopo dire che egli l'avesse tale poichè rammenta una esperienza fatta in pubblico, in cui, avendola in soluzione alcoolica, e mescolandola con un sale ammoniacale ed un poco d'ammoniaca, la versò sopra un foglio di carta, che non ne fu colorato, e poscia scaldando sviluppò il colorimento in verde. Stando al Perkin, la detta base scomporrebbe i sali d'ammoniaca coll'aiuto del calore, sviscerando l'ammoniaca di combinazione.

Si adopera specialmente per tingere la seta, e fornisce un verde bellissimo brillante, e che nulla perde della sua purezza di tinta nè alla luce del giorno, nè alla luce artificiale.

I tintori si abituarono a preparare da sè moderni questo colore, di mano in mano che ne hanno bisogno, nel liquido in cui si fornì, e senza precipitarlo, poichè riesce di tono più fresco, quando le prendono dal commercio, in istato di tannato, le stemprano nell'acqua ma pel macerata coll'acido solforico, e immergono la seta e la vanno movendo, mentre scaldano il bagno progressivamente fino a 75° centigradi, indi vi lasciano la seta finchè sia quasi raffreddato.

Se ne vale anche per tingere la lana con mordente di allume e di cromo, e per la stampa del cotoni e delle lane, ma come si proceda sarà esposto in luogo opportuno (vedi TINTURA).

Verde formato coll'etilrosanilina e col viola di metilanilina — Sembra che questo colore fosse scoperto da più chimici ad una volta, e per primo da Holliday, porta più comunemente il nome di *verde d'iodo*.

Wanklyn e Paraf, nell'istituire certe esperienze sul viola di Hofmann, in cui si fanno agire degl'iodori alcoolici sulla rosanilina, osservarono che, date alcune condizioni, si ingenerava una materia verde, sulla quale rivolsero i loro studi. Si certificarono che il viola di etilrosanilina precede la formazione del verde, e ciò per una sostituzione successiva di nuovi atomi di etile a quelli dell'idrogeno della base, e vennero a trovare il processo seguente. Mescolarono parti uguali di rosanilina, di spirito di legno e di iodoro d'etile, e scaldarono in vase chiuso e sotto pressione, fra i 110 e 115°, per lo spazio di 3 a 4 ore. Estratto il prodotto freddo, lo stemperarono in quattro o cinque volte il peso di acqua bollente, che conteneva 1 per 100 di carbonato di soda. Avendo fatto bollire per un po di tempo, si ebbero un liquido colorato di verde, e nel rendere il viola d'Hofmann

(1) Per la facile e pure costosa preparazione dell'alcole assoluto, vedi il processo di Fr. Selmi descritto a pag. 704 del vol. 2°.

(2) Vedi il campione del verde di aldeide nella Tavola II, n° 13.

formate, che lavarono a caldo con acqua contenente potassa o soda caustica, finchè la base del viola fosse separata dall'acido. Raccolta la materia sul feltro, spremuta e secata in macerinvoso per una seconda volta con parti uguali di spirito di legno e d'ossido d'etile e riportarono lo scaldamento in vasi chiusi, come fu detto di sopra. Lavandola a caldo con acqua contenente 1 per 100 di carbonato di soda, ebbero in soluzione una quantità notevole della materia verde con poco residuo viola, sul quale operarono di nuovo per ottenere una seconda trasformazione. Uniti i liquidi alcalini e colorati e concentrandoli, li adoperarono come bagni di tintura e ne ottennero un magnifico verde, superiore per la splendidezza al verde d'anidride.

Hanson di Lione modificò il processo descritto prendendo una parte del viola di rodromandina e di Hofmann, sciogliendolo in 3 p. di alcole a 90°, aggiungendo una metà parte od una d'ossido d'etile, scaldando per mezz'ora in recipiente chiuso e lavato di un condensatore di Paven e poi aggiungendo da 1 a 2 p. di potassa o di soda caustica e scaldando ancora per tre a quattro ore. Se formò un residuo pastoso o nerognolo, che fu lavato coll'acqua bollente per separarne colori alcalini e alcali eccedente, avvertendo di gettare i primi lavacri, affine di recuperare parte dell'ossido adoperato. Dopo lavato fu bollito con 300 a 400 volte il peso di acqua in cui si scioglie per intero, e il liquido caldo fu feltrato ed aggiungevagli a poco a poco, e sempre agitando, una soluzione acquosa e calda di acido picrico, finchè il colore fosse volto al verde giallo. Lasciato raffreddare e riposare per 24 ore, fu raccolto il verde così preparato, il quale essendo insolubile nell'acqua, deve essere sciolto nell'alcole per usarlo nei bagni di tintura.

Un altro processo, che è alquanto modificato dai precedenti, fu da prodursi al presente nelle fabbriche dei colori di rodhos. Si prende 1 p. di viola d'Hofmann, 1 p. d'ossido d'etile e di metile, 2 p. di alcole e di spirito di legno, e si scalda in recipiente chiuso sotto pressione a 110°. Si separa la parte liquida dalla indurita, e si replica su di essa il trattamento coll'ossido d'etile tante volte quanto basta per avere trasformato tutto il viola in verde. Ogni volta che si compiono l'operazione si lava il prodotto indurito della reazione con acqua contenente carbonato di soda, la quale s'impadronisce della materia verde ingenerata, indi si mescolano i liquidi alcalini e colorati e si trattano con un eccesso di soda caustica, a quale fa precipitare il verde, che poi si lava con acqua sola e si discioglie.

Hofmann e Girard in una pubblicazione recentemente (dicembre 1869) hanno cercato quale sia la natura chimica del verde d'ossido, e dedusero come prodotto di preparazione i dati seguenti:

Acetato di rosanilina	p.	1
Iodure metilico	»	2
Alcole metilico o spirito di legno	»	2

Se si scaldano in macchinoso entro grandi autoclavi di ferro e di ghisa smaltate, che possono resistere alla pressione di 25 atmosfere almeno, e che si scaldano per 8 a 10 ore a 200° col mezzo di un serpentino posto in un doppio fondo, entro cui circola una corrente di acqua bollente. Trascorso il tempo designato, si lascia raffreddare, estraendo che contenne in allora una mescolanza di materie verde e viola disciolte nel alcole metilico, oltre ad una quantità notevole di acetato di metile e di etere metilico, i quali si sviluppano con violenza dall'apparecchio allorchè si viene ad aprirlo.

Per mezzo della distillazione si ricupera l'alcole metilico, che passa insieme coi prodotti volatili che l'accompagnano, indi si versa a poco a poco la massa quale pastosa, che rimane nell'autoclave, entro recipiente che contiene dell'acqua in ebollizione ed in grande quantità. Essendo solubile la sola sostanza verde, essa appunto si scioglie nell'acqua, mentre rimangono indecomposte le sostanze viola, eccettuatane una piccola porzione, resa solubile per azione dell'acido libero. Si filtra, e nel liquido verde si fa precipitare il viola disciolto, con aggiungervi del cloruro di sodio e saturare l'acido col carbonato di soda. Per riconoscere il punto in cui la saturazione dell'acido è avvenuta, si immergono bastoncini di carta bianca nel liquido e si osserva se il verde appena sparso affatto di viola o di azzurro. Quando così sia, si cessa dall'aggiungere il carbonato di soda.

Compiuta la saturazione, si lascia raffreddare il liquido, che si passa per feltro di cotone, indi si precipita con una soluzione acquosa, e saturata a freddo, di acido picrico. Se ne ha un precipitato verde, poco solubile nell'acqua, che si raccoglie su feltro, si lava leggermente e si lascia seccare per metterlo in commercio in istato di pasta.

Le materie viola ed insolubili derivanti dalla prima operazione non sono da tenersi come prodotto di scarsa importanza, perchè essendo combinazioni molecolari, quando si trattano colla soda caustica danno origine all'ossido di sodio e formano sostanze basiche le quali, sottoposte di nuovo all'azione dell'ossido di metile ingenerano una nuova quantità di verde d'ossido.

Volendosi cristallizzare il verde, fa d'uopo che si modifichi alquanto il processo con che si prepara. Fatta la reazione nell'autoclave, ricuperato per distillazione l'alcole metilico, si versa la materia pastosa in una proporzione di acqua bollente assai minore di quella adoperata nel caso precedente, e, dopo aggiunto il sale marino, si satura col carbonato di soda in due sensi successivi, affine di pre-

capitano completamente la materia verde, quand'anche si abbia a perdere per qualche parte della materia verde, la quale supposto è liberata dal suo alcalino in eccesso, si espone a temperatura dell'ebollizione e lavata a bagnolo, il quale poi raffreddare depone in aghetti magnifici la materia verde. Questi cristalli si devono lavare un paio di volte con tanto di acqua che basti a togliere il sale marino di cui sono impregnati, e poi si secca a temperatura ordinaria.

Il cambio degli ossidi di metalli e di etile per la fabbricazione del verde d'indo ed anche per quello del viola di Hofmann, i due chimici menzionati propongono che si usino i bromuri corrispondenti, essendo il prezzo del bromo notevolmente ribassato dappoi che si comincò ad estrarlo in copia dai sali di Stassfurt. Veramente parrebbe difficile che si potessero mettere in opera nella reazione i bromuri di metile e di etile perchè bollenti ad una temperatura troppo bassa, cioè dai 13 ai 14 onde se ne avrebbero perdite considerevoli. Ma si può evitare in modo facile tale inconveniente, introducendo nell'autoclave del bromuro di amile (composto che è di preparazione agevole e che bolle a 120°) insieme coll'alcole metilico o coll'alcole etilico. Per l'azione del calore succede che tra il bromuro di amile e l'uno dei due alcoli sopra si formano dell'alcole amilico e del bromuro di metile o di etile, i quali producono la metilazione o l'etilazione della rosaniline, queste basi dunque faranno il bromuro e l'ossido di metile o di etile in istato di purezza.

Il verde d'indo, preparato coll'uno o coll'altro dei metodi descritti, è di una bellissima apparenza, e tinge alla lana gradatamente non molto i reflessi. La quantità che se ne ottiene è del 40 al 50 per 100 del peso di rosaniline adoperate; può essere applicato a tingere la lana e il cotone, e tinto con quello di indaco può formare molte varietà di bellissimo verde. Commercialmente si vende in forma di pasta sodi combinato col acido picrico, ovvero in soluzione alcoolica (1).

Il verde d'indo sottoposto all'analisi dimostrò di corrispondere all'ossido di una base complessa, la cui formola greca è rappresentata da $C^{19}H^{17}Az^{3}O$. Sagace di reagire per doppia decomposizione con varii acidi e sali, perdendo l'ossido ed acquistando in rimpiazzo un altro metalloide come il cloro, od un altro acido, ecc. Per i prodotti che se ne ricavano per tal via merita menzione speciale il picrato il quale si prepara versando una soluzione acquosa di acido picrico in altra, pure acquosa, del verde. Se ne separa un precipitato, che dopo il lavare non assorbe più traccia d'indo. Esaminato col microscopio ha forma cristallina, ma, per avvolo cristallizzato meglio, fa d'uopo che si discioglia nell'alcole bollente, d'onde si depone in magnifici prismi di un giallo verdognolo alla luce trasmessa e del colore del rame fortbito alla luce riflessa. Può essere riscaldato fino a 100° senza che si alteri.

Trasformazioni del verde d'indo. — Hofmann e Girard notano che scaldando il verde d'indo a temperatura dell'acqua bollente o meglio sotto tra 140 a 150° avviene perdita di peso dell'ordine di metile se ne distacca, e si ha come residuo un colore viola detesto per composizione dal viola di rosaniline trimetilica (vedi pag. 21), rispetto al quale tinge la lana e la seta in un viola più scuro.

Quando poi si opera lo scaldamento del verde d'indo in soluzione alcoolica, entro recipienti chiusi ermeticamente in bagno maria per due o tre ore, si formano da lunghi aghi di aspetto cantaridoide, poco solubili nell'alcole metilico, più solubili nell'alcole comune, il quale colorano in viola cadente molto verso l'azzurro, mentre nel tempo stesso si producono l'altro viola di cui dicemmo di sopra. L'analisi pone in chiaro che il verde contiene due molecole d'ossido di metile, si scinde in modo da ingenerare, da un lato il viola con meno ossido di etile, come si ottiene per scaldamento all'aria libera, e dall'altro un secondo viola il più azzurro, che corrisponde alla composizione del verde a cui si sopraggiunge una terza molecola d'ossido di metile.

I due viola sono poco solubili nell'acqua, solubili facilmente nell'alcole, tingono con potenza sostituita nella soluzione alcoolica perdono il loro colore.

La colore di natura sostanziale è il verde di Perkin il cui modo di fabbricazione è ignoto. Differisce dal precedente sebbene gli somigli pel colore, perchè è solubile nell'acqua, da cui lo precipitano i carbonati alcalini e contiene una base organica quasi incolora, fornita di azione chimica debolissima. Il precipitato dell'acido picrico, ed il picrato ottenuto si sciolgono nell'alcole, d'onde cristallizza in prismetti di riflesso dorato.

Lacca di verde di anilina. — Per ottenere questa lacca si prende il verde preparato col mezzo degli ossidi alcoolici, si scioglie nell'acido acetico si aggiunge dell'acetato di allumina alla soluzione, e poscia del benzoato di ammoniaca. La lacca è tosto precipitata e si deve raccogliere su feltro e lavarla. Può applicarsi alla stampa delle tele di cotone, addensandola coll'albumina od aggiungendovi cloruro d'ammoniaca ed acido tartarico nella maggiore quantità possibile senza che l'albumina ne rimanga coagulata. Con questo mezzo si impedisce al colore di affiorare quando si dà il vapore.

V. Colori gialli

Gialli di anilina. — Si conoscono varii prodotti sotto questo nome di gialli d'anilina, taluno de' quali

(1) Vedi Tavola II, n° 14.

fu studiato industrialmente e scientificamente; molte altri non sono noti che per mezzo dei processi empirici con cui si preparano. Fino ad ora questi colori non sono che di un importanza secondaria.

Gialli derivanti dai residui del cloruroato di rosanilina. — Nicholson osservò per primo che dai residui della fucsina si può ritrarre una materia colorante di un giallo magnifico, capace di tingere in color d'oro la lana e la seta, che fu posta in commercio col nome di *fosfina*. Il sig. Hofmann diede il nome di crisanilina. Tale materia si ha in forma di una polvere bruna, solubile nell'alcool e nell'etere, pochissimo nell'acqua. Il processo per ottenerla fu tenuto segreto da Nicholson; e solo si è noto che generalmente consiste nel raccogliere le acque madri acide da cui si depose cristallizzata la fucsina, nel concentrarle e poi trattarle con una soluzione di nitrato di potassa, mentre per doppia decomposizione fucsina precipitata il nitrato di crisanilina, che è un sale quasi insolubile. Si può eziandio ottenere molta crisanilina dai residui della fabbricazione del rosso d'anilina, quando si sottopongano all'azione di una corrente di vapore e indi si proceda come fu detto in precedenza.

Alfredo Rouer a preparare la crisanilina senza ritrarla dai residui della fucsina, mescolando 14 parti di nitrotoluolo, 10 parti di nitrobenzina, da 20 a 40 parti di protocloruro di stagno ed altrettanto di acido cloridrico. Il prodotto conseguente sarebbe il bicloruro stannico di crisanilina, che per trattato col monosolfuro di sodio, darebbe il cloruroato di crisanilina.

Giallo d'anilina per mezzo di residui della rosanilina. — Durant è applicò a ritrarre una materia colorante gialla dai residui della fucsina, preferendo quelli in cui il rosso di anilina fu preparato col mezzo di un acido debole ed organico. Prima dei residui, vi aggiunse una quantità variabile di trucioli di ferro o di zinco, indi un acido minerale, quali il solforico ed il cloridrico, per produrre un bagno d'idrogeno con nascente, lasciando che la reazione continui per un giorno intero o più. Rigettando il prodotto con acqua bollente, filtrando il liquido, mantenendo col cloruro di sodio il liquido filtrato e lasciando raffreddare, se ne ha una materia colorante gialla che si depone e che può vendersi in forma di pasta o di materia secca. Riducendola nell'acqua bollente ed immergendovi o lana o seta, si tinge senza uopo di mordente in un giallo chiaro, come quello del zafferano dal colore vegetale, ma se lo stoffa già tinta si passa in un secondo bagno contenente un corpo ossidante, come il bicromato di potassa, il giallo chiaro dapprima ottenuto passa al giallo rosso fino ad avvicinarsi allo scarlatto, con intensità maggiore o minore, secondo che il secondo bagno ne può o meno carico di bicromato (1).

Schaurer Kastner fece agire in stagno col vuoto di anilina disciolto nell'acido cloridrico, sicchè il liquido da colore azzurro passò al giallo dorato. Aggiungendovi del sale marino, ne venne un precipitato somigliante al cromato di piombo, contenente del cloruro di stagno ed una materia colorante gialla diversa dalla crisanilina e che fu separata dall'ossido metallico facendola sciogliere nell'alcool.

Questa materia colorante non si conserva in contatto dell'aria, perchè passa prima al verdeno, indi al bruno, finchè a termine di alcuni mesi è ridotta in una polvere bruna, che si scioglie in poco nell'acido acetico. Quando è di fresca preparazione, si sciolgono nell'acido acetico la materia gialla tinge la lana e la seta in arancio, il quel colore cambia all'aria passa al rosso vinoso.

Se alla materia gialla sciolta nell'acqua si aggiunga dell'acido nitrico, si ha la rapida formazione di una sostanza rossa, precipitabile dal sale marino e dagli alcali; il cloruro di potassio e il cloruro di zinco producono la stessa trasformazione. Se prendesi la materia gialla e si acidi coll'acido nitrico, entro provetta, si riproduce il vuoto primitivo, cominciando dalla superficie ed allorchè l'acido è completamente disciolto.

Il liquido giallo derivante dall'azione dello stagno sul vuoto cloridrico, trattato coll'idrogeno solforato, intorbida del solfuro di stagno bruno e fornisce un liquido scolorito, il quale esposto all'aria per alcuni giorni diventa rosso e depone a poco a poco dei cristalli lucenti di tinta violetta, solubili nell'alcool e nell'acido acetico.

Gialli derivanti dall'azione dell'anilina. — Hofmann osservò che facendo gorgogliare a freddo una corrente di vapori nitrosi nell'anilina anidra o diluita nell'alcool, si ha un colorimento giallo bruno, che passa ad un bellissimo rosso quando vi si aggiunga un acido, come sarebbero il nitrico, il solforico, l'acetico ecc. Diluendo in allora grandemente con acqua, il rosso si converte in giallo, in cui si possono tingere la lana ed il cotone, giallo che ritorna al rosso lasciandovi nuovamente agire l'acido.

Lauge e Lothringer prepararono lo stesso colore valendosi di sostanze nitrose. A tale effetto Lothringer prese una parte di anilina, la versò in un rim-

(1) Vedi Tavola II, n° 15.

(2) Nella Tavola II, n° 16, e Tavola III, n° 17 si hanno campioni di un giallo chiaro e di un arancione vero derivanti dall'anilina. Un giallo bruno di anilina, detto Bismarck, è nella Tavola III, n° 18, ed altro colore è di cromato al n° 19.

pente alto e stretto, che immerso in una mescolanza frigorifera, affinché la temperatura non cresca al di sopra dello zero. Facendovi indi gorgogliare del vapore nitroso per un quarto d'ora, quale si produce dalla reazione dell'acido nitrico sopra un metallo, scaldando indi il liquido fino a bollitura e lasciandolo raffreddare, indi versandovi a poco a poco tre parti di acido acetico bollente, il giallo bruno dapprima ottenuto acquista maggiore stabilità. Con 1 parte del liquido colorato, ottenuto come si disse, e 3000 parti di acqua si fa un bagno per tingere in giallo.

Jaeger produsse una materia colorante gialla solidissima, facendo agire lo stannato o antimoniato di soda sulla lacca o cloruro di rosanilina, aggiungendovi del acido cloridrico o, meglio, dell'acido acetico concentrato, come fu proposto da Schiffert. Per la reazione che succede il rosso va passando al giallo, che si fa sciogliere nell'alcole affine di separarlo dall'acido stannico divenuto libero. Svaporando il solvente aperto resta la materia colorante in forma di una massa resinosa, rupa, di colore oscuro, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole, e capace di tingere in giallo la lana e la seta.

Schiff modificando il processo, indicò la seguente proporzione: 1 parte di nitrato di anilina, 3 p. di stannato di soda, 10 p. di acqua; si scalda a 100° e si aggiunge a poco a poco della soda caustica, che si unisce con una reazione, la quale è a termine allorchè, prendendo una gocciola di liquido, si vede che volge al rosso in contatto di un acido. Si lascia raffreddare la mescolanza, in si aggiunge dell'acido cloridrico per decomporre l'acido stannico, e si purifica il residuo, facendolo sciogliere più volte nell'acido cloridrico debole e bollente e precipitarlo col mezzo dell'ammoniaca.

Natura e composizione chimica del giallo di anilina. — La diversa materia colorante gialla, di cui si diede descrizione, od appartengono alla crisanilina, o a due composti particolari studiati da Merens e Grieve, ed a cui furono dati i nomi di *azoamidobenzilbenzimide* e di *diazoamidobenzole*, ovvero ad una sostanza prodotta da Vogel coll'acido nitroso e suoi derivati, e che fu chiamata *anilina* o *rosaniline*.

La crisanilina è un alcaloide il quale per la composizione chimica corrisponde alla rosanilina che abbia perduto due atomi d'idrogeno. Ha per caratteristica di formare coll'acido nitrico due nitrati, ambedue insolubili nell'acqua, tanto che fu proposta come reattivo per scoprire l'acido nitrico. Una soluzione di nitro comune, contenente un gr. di acido nitrico per litro, produce un precipitato allorchè si tratta con un sale di crisanilina.

È una base potente, formata di grande potere colorante, che tinge di giallo splendidissimo la lana, la seta ed il cotone mordenzato. Combinata coll'acido cloridrico cristallizza in scaglietta scarlatte, solubilissime nell'acqua, meno solubili nell'alcole ed insolubili nell'etere.

I gialli risultanti dall'azione dell'anilina sulla soluzione del nitrato mercuroso sul cloruro d'anilina, dallo stannato di soda sul nitrato della stessa base sono costituiti probabilmente dalla mescolanza dell'ammidodifenilammide e del diazoammidobenzole, i quali, come fu osservato da Marnes e Grieve, si formano per la reazione dell'acido nitroso sull'anilina in soluzione alcoolica. Il primo prende nascimento quando si opera a temperatura elevata, ed il secondo quando si procede a freddo, oppure quando si fanno agire insieme una soluzione diluita di nitrito sodico col cloruro neutro o cristallizzato di anilammonio.

I due composti accennati hanno per formola comune $C^{12}H^{11}N^3$ e sono isomeri. Le comune quando sono insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcole freddo, e sono di un bel giallo d'oro. Si fondono a 90° e si decompongono con esplosione verso 200°. Coll'acido cloridrico formano dei composti solubili nell'acqua e che decompongono di un bel rosso quando l'acido con si esterna. Coll'anilina si trasformano in un colore azzurro, e le basi che danno sulle stoffe non hanno molta durata per la loro volatilità, poichè applicandovi il calore facilmente vaporizzano.

Vogel, che studiò l'azione dell'acido nitroso sull'anilina e su tutte le materie coloranti che ne derivano, trovò come prodotto finale una materia colorante gialla, cui diede nome di anilina, e che differisce dalle due sostanze di cui parlammo in precedenza, perchè trattandosi cogli alcoli diventa rossa, e cogli acidi ritorna al giallo, mentre le altre due sostanze mostrarono cogli acidi passare al rosso, e cogli alcoli ritornano al giallo.

La anilina è insolubile nell'acqua fredda, poco solubile nella calda. Fatta bollire per lungo tempo nell'acqua, mostra di sciogliersi in piccola quantità, per l'altra parte si fonde e si agglomera in una massa trasparente e sfaldata, che somiglia alla gomma lacca. Si scioglie facilmente nell'alcole e più quando è caldo, si scioglie meglio ancora nell'etere, e discretamente nel cloroformio e nel bisolfuro di carbonio, come pure negli acidi e negli alcali concentrati. La soluzione nei primi è di colore giallo d'oro, e diluendola con acqua depone quasi tutta la materia in fiocchi gialli, nei secondi è di colore azzurro. Scaldandola si fonde al di sotto di 100°. A tempe-

rotura più elevata spande de' vapori gialli, e infiamma e scoppia con poco rumore.

È scaldata dal calore, ma non soffre alterazione quando si fa bollire con una mescolanza di minio e di acido acetico, o coll'acido nitrico fumante. La soluzione alcoolica non è decomposta dall'acido solforico.

Possiede la qualità di un acido, tinge la seta e la lana in giallo di rifiesso rossigno, e i tessuti che ne sono tinti si conservano all'aria ed anche alla luce senza mutamento, ma, posti in atmosfera di ammoniaca, passano ad un porpora magnifico, che a poco a poco ritorna al giallo per l'esposizione all'aria.

Colori bruni e marroni.

Come fu detto dei gialli, così replicheremo dei bruni, che fino ad ora non acquistarono troppa importanza nell'arte tintoria.

Gerard e Delaire ottennero un color marrone col seguente processo. Presero 4 parti di cloridrato di anilina secca, che fecero fondere, poi vi aggiunsero a poco a poco, mentre era in fusione, una parte di fucsina secca e cloridrato di rosanilina preparato coll'acido arsenico, seguitando a scaldare per alcune ore fino a 240°. Ad un dato punto il rosso della fucsina passa al bruno, e si cessa dallo scaldare allorchè si svolgono dei vapori gialli, resta a un odore aghacro.

Questo colore è solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'acido acetico, e si purifica precipitandone col sal marino e cogli alcali la soluzione, lavando il precipitato, e poscia ridisciogliendolo in un veicolo appropriato.

Orange Lorchlin ottenne un colore di pelle, trattando uno dei sali di rosanilina o di leucanilina con certi corpi ricchi di ossigeno. Facendo bollire una soluzione acquosa di fucsina colla zinco in polvere, si ingenera per riduzione la leucanilina, la quale per la massima parte rimane indecomposta coll'eccesso di zinco. Filtrando e trattando coll'alcole il precipitato, si scioglie la leucanilina, che per evaporazione rimane in forma di una massa gialla e resinosa, d'onde ottenne un color pelle facendo una mescolanza coll'acido oxalico e col cloruro di potassa, ed operando per impressione sulle stoffe.

Trattando una soluzione di fucsina col cloruro di potassa e l'acido cloridrico, preparò il composto color di pelle già osservato precedentemente da Hofmann. È una materia insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'acido solforico concentrato, dai quali può essere precipitata per mezzo dell'acqua. Può essere fissata sul cotone valendosi dell'albumina.

Jacopson ottenne un bruno cadente nel rosso facendo agire una parte di acido picrico con due parti di anilina del commercio, scaldando entro matraccio a bagno maria, ed agitando finchè si abbia un liquido denso di colore arancio. Trasportando questo liquido in bagno di glicerina da 110 a 120°, diventa bruno e più denso, e spingendo la temperatura da 140 a 160° per più ore e finchè vi sia sviluppo sensibile di ammoniaca, il nuovo colore è formato. Si avverte che non devono essere oltrepassati i 160°, e che conviene anche stare al di sotto, ma entro tali limiti che non cessi lo sprigionamento dell'ammoniaca, poichè scaldando troppo il colore si guasta, e scaldando troppo poco non si produce.

La materia fusa e di color nero, si versa, sempre agitando, in acqua fortemente inacidita con acido cloridrico, e vi si fa bollire, rinnovando più volte per iscogliere tutta l'anilina non trasmutata. Si raccoglie su feltro, si lava dapprima con soluzione diluita di soda, e in ultimo con acqua pura. È una polvere nera ed amorfa, totalmente solubile nell'alcole in bruno rossigno quando fu ben preparata, e meglio ancora nell'alcole inacidito col acido solforico, ed a cui si aggiunse un poco di glicerina. Tinge direttamente la seta in colore di Cerinto e la lana in bruno nero, che pende al viola.

Un altro bruno fu preparato da Jacopson, prendendo una soluzione concentrata di cromato di ammoniaca, ed aggiungendovi dell'anilina di commercio, in proporzione di un equivalente a quel tanto di acido cromico che si trova nella soluzione. Facendo bollire non si manifesta reazione, ma, soprafficendovi dell'acido formico finchè si abbia reazione alcalina, la mescolanza passa al bruno cupo. Si fa bollire lungamente, versando nuova acqua di mano in mano che scapera, finchè tutto l'acido cromico venga ridotto. Se ne ritrae una specie di focaccia di color bruno, che trattata coll'acido cloridrico diluito e poi lavata con acqua, diventa insolubile nell'alcole, che colora di rosso ciliegia, e tinge la seta così bene come il bruno descritto precedentemente.

Wise riuscì ad un bel bruno di anilina scaldando insieme una parte in peso di rosanilina, una parte di acido formico, ed una mezza parte di acetato di soda. Quando la mescolanza è a temperatura di 140° si comincia a fondere, ed a termine di breve tempo, col crescere del calore, diventa di un bruno cupo. Se si allora si cessa di scaldare, e si scioglie la materia nell'alcole o nello spirito di legno, se ne ha un rosso scarlatto. In allora fa di nuovo prendere una parte, mescolarla con tre parti di anilina del commercio, scaldare tutto insieme alla temperatura di 180 a 210° e poscia togliere l'anilina che rimane in eccesso, valendosi dell'acido cloridrico diluito.

Wise osservò che, qualora si continui a scaldare la mescolanza primitiva di rosanilina, acido formico ed acetato di soda fino a 260° all'incirca, si forma una materia che si scioglie in rosso arancio nello

spirito di legno e nell'etere, spingendo il calore fino a 215°, la materia colorante si scioglie nei due liquidi in giallo arancione.

Un rosso bruno di anilina, a colore di granata, fu preparato da Schultz facendo agire il vapore nitroso sul rosso d'anilina; ed un altro bruno fu ottenuto da Smith coll'acido nitrico ed il rosso di anilina, ma non si hanno i particolari intorno ai due processi.

Colori neri.

Il *nero di anilina* forma una classe a parte tra i colori derivati da questa alcaloide, tanto pel modo col quale è prodotto, quanto per la sua resistenza agli agenti chimici e fisici, e la poca affinità che dimostra per le fibre animali, mentre si fissa con grande facilità sul cotone. Esso in effetto non si fabbrica nelle officine dei prodotti chimici, come si fa per gli altri colori, ma si ingenera da certe mescolanze incolore che si imprimono sulle stoffe, le quali, stando all'aria e a termine di un dato tempo, sviluppano il nero.

Chi primamente osservò la reazione, da cui come ultimo prodotto si forma il nero d'anilina, fu il chimico Fritzsche, il quale vide ad ingenerarsi un precipitato color d'indaco carpaccino da una mescolanza di cloridrato di anilina e di una soluzione di clorato di potassa. Wollin venne in pensiero di giovarsi di tale reazione per tingere le fibre vegetali, e a tale effetto imbevette una stoffa di cotone con una mescolanza di cloridrato di anilina e di clorato di potassa, e ebbe a capo di breve tempo, un verde cupo, fissato fortemente nella fibra. Parimenti Calvert, Lowe e Clift ne ne valsero per la stampa delle tele, ritraendone ora un verde cupo, ora un azzurro grigio, cui diedero nome di *smeraldino* e di *azzurrite*, adoperando ad imprimere una mescolanza di 60 parti di colla d'amido, 3 di tartarato e di cloridrato di anilina, 1 di clorato di potassa, e lasciando asciugare per 24 a 48 ore. Dal misto incoloro, in detto spazio si sviluppa il verde (*smeraldino*), ma immergendo il tessuto in una soluzione alcalina, o così tolto l'acido libero, se acquoso l'azzurro (*azzurrite*). Questi due colori non furono punto accolti dall'industria, perchè di debole resistenza.

Hopp studiò in appresso tale prodotto, e riconobbe che esso consistesse da una sola sostanza, il cui colore differisce secondo la neutralità o l'acidità della mescolanza, e che, sebbene di un aspetto non troppo aggradevole, meritasse riguardo per la sua somma solidità, dacchè resistesse all'azione del sole, del sapone, della garanzatura e degli agenti ridutteri. Essendole il nome di anerdina, la preparò in forma di precipitato, mescolando entro una cassula 40 parti di anilina, 60 di acido cloridrico, 50 di acqua e 2 di clorato di potassa. Qualora si operasse a caldo, la reazione succederebbe tumultuosa e complicata di più prodotti, ma procedendo a temperatura ordinaria avviene con lentezza ed abbisogna di più giorni. Poscia vide che si può formare in molti altri casi, ed ispecie per l'azione del prussiato rosso di potassa e del percloruro di ferro sopra un sale di anilina.

Schaurer-Kestner riuscì a conseguirla facendo agire insieme dell'acido cloridrico e del perossido di manganese, ovvero del detto acido col nitrato di perossido di ferro sull'anilina. Inoltre Lauth la ottenne trattando 1 parte di anilina con 10 di acido cloridrico diluito in 100 di acqua, ed aggiungendo a poco a poco alla soluzione 2 parti di perossido di ferro.

Ma quegli che per primo ritrasse il nero per opera di un agente ossidante sul cloridrato di anilina fu l'inglese Lightfood, il quale lo scoperse nel gennaio del 1863. Procedette per impressione sopra tessuto di fibra vegetale, che stampò con una mescolanza di 1 litro di colla d'amido, 25 grammi di clorato di potassa, 50 gr. di anilina, 50 gr. di acido cloridrico, 50 gr. di percloruro di rame in soluzione della densità di 1.44, 25 gr. di sale ammoniaco e 12 gr. di acido acetico. Il tessuto stampato fu messo a seccare con precauzione, indi portato nelle camere di ossidazione, ovvero esposto solamente all'aria libera per due o tre giorni. Ne risultò un mutamento dello incolorito ad un verde carpaccino, che, immergendo il tessuto in acqua leggermente alcalina, passò ad un nero amorfo bellissimo.

Il lustro che possiede questo nero, la sua solidità, il prezzo mite, fecero che molti si dedicarono ad applicarlo, se non che si dovette lasciarlo a parte, per i gravi inconvenienti a cui dava origine. I quali inconvenienti sono: 1° che la composizione smerdo acidissima, attacca la fibra vegetale, l'altera assai e ne toglie molte di tenacità, 2° che produce la reazione in tempo brevissimo, ed anche prima che l'impressione sia stata fatta, 3° che, per la quantità di sale di rame solubile contenuto, attacca gli utensili di acciaio, d'onde la stampa non riesce più uniforme.

Camillo Koechlin cercò di evitare gl'inconvenienti nominati, dapprima imprimendo il tessuto con un sale di rame, che fu il solfato, indi facendovi succedere la mescolanza di sale di anilina e di clorato di potassa. Sebbene con tale moderazione si potesse stampare il nero di anilina con minori difficoltà, nondimeno non poteva dirsi che si fosse raggiunta la perfezione. Non sempre la fibra ne rimaneva inalterata, soffrendo indebolimento, la stampa dei sali di rame tornava troppo scolora, la lavatura delle stoffe apportavano grande quantità di rame dovevasi nelle acque correnti. Occorrevano disposizioni speciali di

apparecchi, pochi altri colori si potevano associare al nero così ottenuto.

Cordillot, verso la fine del 1863, pubblicò una nuova maniera di ottenere il nero di anilina, sostituendo al sale di rame il prussiato rosso di ammoniaca, altrimenti detto ferricianuro d'ammonio. La mescolanza colorabile può durare non solo più ore, ma per più giorni in luogo fresco, senza quella rapidità di reazione che fu notata nel processo di Lightfoot; se non che non poteva essere accolta dall'industria con sufficiente favore per varie ragioni considerevoli. In primo luogo riesce di prezzo elevato, poi non è di una intensità paragonabile a quella del nero di Lightfoot, in parecchi casi pende al verde, ha d'uopo di una temperatura troppo elevata per svilupparsi nelle camere di ossidazione, onde è giuocoforza di scaldarle. Inoltre, come Bolley ebbe a notare, è difficile da preparare, e quando si fanno agire il cloridrato di anilina nell'acido tartarico, ed il clorato di potassa col ferricianuro d'ammonio che danno nascimento al colore, questo si sviluppa irregolarmente, a seconda che la composizione è più o meno liquida, od è più o meno scaldata. Ne venne per conseguenza che anche il processo di Cordillot fu lasciato in disparte.

Lauth trovò finalmente un modo di fabbricare il nero di anilina che superava i precedenti, e che venne adottato nelle stamperie delle tele, dove si eseguisce generalmente anche nel presente. Dopo aver fatti diversi assaggi in proposito, conobbe che per la formazione del nero torna indispensabile l'azione del rame o di un metallo facilmente riducibile, avvedendosi ad un tempo che non si poteva per far uso dei sali metallici, per la prontezza con cui provocavano la reazione, e per taluno degli altri inconvenienti che furono citati in addietro. Ciò verificato, venne nel pensiero di tentare l'adoperamento di un composto di rame insolubile, che fosse inattivo nell'atto dell'imprimere la composizione, ma che stando all'aria divenisse solubile ed attivo, ed a tale scopo si valse del solfuro di rame, il quale, come è noto, stando all'aria si va ossidando e si converte in solfato. Propose la ricetta seguente.

Colla d'amido	litri	40
Clorato di potassa	gr.	350
Solfuro di rame in pasta	»	300
Sale ammoniaco	»	300
Cloridrato d'anilina	»	800

Stampate le stoffe con tale composizione, e portate nella camera di ossidazione a temperatura normale, cioè di 20 a 30°, a poco a poco vanno svolgendo il nero per opera dell'ossidazione graduata del solfuro metallico, e quando il nero è in pieno sviluppo, si lavano con acqua pura o con acqua alcalizzata. È manifesto che per tal modo non rimangono intaccati gli utensili di rame, e la reazione non può venire prima della stampa.

Koechlin perfezionò il nuovo processo sostituendo al cloridrato di anilina il tartarato, sale di assoluta innocuità sui tessuti, e che non intacca i mordenti vicino ai quali può essere impresso, cosa che fa il cloridrato. Ma il tartarato di anilina da solo non sarebbe capace di ingenerare il nero, se non che, unendosi del sale ammoniaco in mescolanza a poco a poco, per doppia decomposizione sul tessuto si forma il cloridrato occorrente. Propose a quest'uopo la ricetta seguente.

Amido	chil.	2
Amido abbrustolito	»	2
Acqua	litri	10
Anilina	chil.	2
Cloridrato d'ammoniaca	»	1
Clorato di potassa	»	1

Si fanno cuocere questi ingredienti insieme, e poi si aggiunge alla composizione già fredda, e nell'atto di applicarla, 1 chilogr. di solfuro di rame e 2 chilogr. d'acido tartarico. Circa al solfuro di rame, può essere preparato facilmente facendo sciogliere a freddo 1 chilogr. di fiori di zolfo in 4 chil. di soda caustica, della densità d. 38° B., e poi versando nella soluzione del solfuro alcalino formatosi un altra soluzione fatta con 5 chil. di solfato di rame e 120 litri di acqua, e scaldata fino ad 80°.

Nelle diverse offic ne variano alquanto le proporzioni delle materie che concorrono ad ingenerare il nero, e lo Schützenberger pubblicò una delle ricette abitualmente usate, che noi qui riportiamo.

Amido	gr	500
Solfuro di rame	»	150
Acqua	»	250

Si fa cuocere insieme, indi si prende in altra parte

Gelatina di gomma dragante	litri	1/2
Amido abbrustolito	gr	650
Acqua	»	925
Clorato di potassa	»	150
Sale ammoniaco	»	50
Cloridrato d'anilina	»	400

Si fa cuocere anche questa mescolanza, che poi si mescola colla precedente, allorquando ambedue siano raffreddate.

Koechlin fece conoscere certe cause d'inconvenienti che possono manifestarsi allorchè si fissa il nero sulle stoffe, quand'anche si adoperi il processo di Lauth, da cui, come dicemmo, la fibra tessile non è infievolita, e l'acciaio degli strumenti non è intaccato.

In primo luogo nei contorni dei disegni appare

[illegible] un'azione, che si forma sotto una specie di pseudobra e che consiste ad una diffusione del colore. Ed è in effetto una diffusione, ma di un ordine speciale diverso da quella che deriva dalla semplice fluidità della composizione, poichè avviene per mezzo di vascolarizzazione, in conseguenza della natura stessa dei principi che costituiscono il nero. Tale movimento è più manifesto quando più ne fan le stoffe. Si osserva che, durante il lavare e finchè si abbia ancora libera [illegible] non cambiata, si dovrà por cura al modo di operazione, non protrarlo al di là di un dato termine, cioè oltre il punto necessario perchè sia misura la reazione, e meno che non si produca non veniamone al guiderdo da impedire a condensamento dei vapori (nel tessuto stesso) in forma di acetato.

Se per qualche caso accidentale debbano ritardare i lavori, se vogliam sospendere il progresso della formazione del nero, converrà che si trasportino le stoffe in un atmosfera carica di gas ammoniaco.

Specialmente quando nei colori impressi accanto al nero, come è quello col catrame, si omisano le mordenti per saturare e assodare l'anilina, fa d'uopo che si osservino due grandi riguardi, affine d'impedire che quest'alcaloide non si ostinda notevolmente al di là del bisogno del disegno.

Un altro genere di inconvenienti si palesa allorchè si stampa col nero di anilina, ed a lato ad in prossimità di tratti mordanzati, poichè mordenti vengono intaccati in parte dai vapori di anilina e precipitan prima che si fissi il sesquiossido, onde allorchè si trasportano nel bagno colorante non danno che un colore poco intenso. E per iscambio di reazione, l'acido acetico col mordente sciogliendosi nel tempo in cui si imprime il nero, andrà a saturare l'anilina, ed impedirà che il nero si svolga compiutamente, lasciandolo apparire come un grigio più o meno cupo. Finalmente i vapori di anilina, che emanano dalla composizione che si stampa, possono indurre nei tratti bianchi un colore rossigno o rosso, il quale si manifesta se la stoffa contenga tracce di acido libero, e specialmente di acido protogenico. Se fosse a sfrenina o neutro, tale effetto non si manifesta. Per fortuna il rosso così ingenerato è molto fugace, e scompare per intero durante le operazioni del sottamento. Vi ha una singolarità notevole nel nero di anilina, ed è che allorquando si diluisca la composizione con due o tre volumi di colla, non produce più nè un nero studdio e neppure un grigio, ma si può ovviare a questa curiosa anomalia con inserire la colla in preparazione dell'acidità della composizione primiera. Per conseguenza, qualora si avesse ad aggiungere alla composizione diluita con un addensante acido, un sale neutro alcalino, il quale attenuasse l'acidità, ne ne impedirebbe di nuovo la potenza a colorare.

I neri di anilina più o meno intensi non posseggono, dopo averli accesi la tinta finale con che si mostrano in ultimo termine. Sono verdognoli e si scaurerano tali finchè rimangono impregnati di sali acidi, ma di mano in mano che si lavano e particolarmente trattandoli in fine con una soluzione alcalina, passano al nero azzurro. Il cromato di potassa può loro trasfondere un riflesso violaceo, e quando si applichi prima dei lavaggi può contribuire a crescerne l'intensità.

Laschbio avrebbe riconosciuto col mezzo di speciali esperienze che fino ad ora non si riuscì ad ottenere il nero se non si abbia il sollievo di rame nella composizione, per cui (a suo dire) nebbiosa si ottenga un nero, secondo la ricetta di Farel, con associare il ferrocianato di anilina ed il clorato di potassa, oppure coll'altra di Rosenstiehl mescolando del clorato di ammoniaca col clorato di anilina. Tuttavolta in ambedue i casi il colore non si svilupperebbe se non si proceda per impressione col mezzo dei cilindri. Ora la condizione che si trovò indispensabile di applicarli con cilindri per riuscire allo sviluppo del colore, provenne dalla circostanza che l'una e l'altra composizione intercesse il rame dell'arnese metallico, e perciò danno assumento ad un sale di rame che sono loro si mesce e dà origine all'effetto. A prova di ciò dobbiamo rilevare che Lauth e Rosenstiehl inconcrescendo da pezzi di stoffa stampati in nero cosa due montovate campionaci, ed esaminandone le ceneri, vi trovarono delle quantità notevoli di rame.

Non tutti i sali di anilina sono capaci di dare origine al nero, di modo che non si verrebbe mai ad ottenerlo adoperandovi acetato od il cloruro. Fa dunque d'uopo di non mai stampare la composizione dove sia un acetato troppo prossimo che vi si possa mescolare per diffusione, poichè in allora lo sviluppo del nero verrebbe a cessare. Questo effetto parmicioso è prodotto eziandio dalle preparazioni troppo basiche e dalla stessa anilina troppo in eccesso. Per lo contrario può i sali di anilina mancare acidi, più il nero si formerà pronto, compiuto ed intenso, ma l'acidità non deve neppure sovverchiare, affine di non indebolire la tenacità della fibra ed intaccare gli preco metallici che si usano per la impressione. L'azione nociva degli acetati nel sospendere lo sviluppo del nero spiega perchè il fare con essi una mescolanza non rimanga che ad un colore olivo.

Acqua	p.	300
Farina	»	36
Clorato di potassa	»	15
Acetato di rame	»	15
Acido nitrico	»	10
Anilina	»	20

Quantunque il Koechlin sostenga che non avvenga formazione di nero se non vi contribuisca un sale di rame, nondimeno è pure da riferire che tanto Higgin quanto il Paraf e l'Allant preparano composizioni capaci di fornire il colore, nelle quali il sale di rame è sostituito da uno di cromo. Le formole seguenti sono quelle date da Higgin

A. — Bicromato di potassa	chil.	3,000
Solfato di soda cristallizzato	»	0,200
Acido solforico della densità di 185	»	4,000

Si sciolgono queste materie in 80 litri di acqua bollente, e vi si aggiunge tanto arsenito e tartrato di soda quanto occorre per formare un precipitato, si raccoglie il precipitato, si lava e si lascia sgocciolare.

B. — Si prepara una soluzione come la precedente A, si precipita colla soda caustica e si unisce il precipitato ottenuto con quello che si ebbe mediante l'arsenito di soda, aggiungendovi 6 chilogr. di protosolfato di ferro in soluzione.

C. — Si replica la soluzione A e si precipita colla soda, si replica il precipitato B, e i due precipitati si uniscono con una soluzione di 6 chilogr. di solfato di rame.

D. — Si sciolgono 3 chilogr. di ossido arsenioso con chilogr. 2,170 di potassa caustica della densità di 1,35 e con 50 litri d'acqua, e vi si aggiunge una seconda soluzione di 2 chilogr. di bicromato di potassa in 50 litri d'acqua e chilogr. 1,800 di acido solforico.

Ciò preparato, si fanno bollire 10 litri di colla di amido con 1 litro di uno dei precipitati formati secondo le formole A, B, C, ovvero con un mezzo litro del precipitato D, poi vi si aggiungono 900 parti di clorato di potassa ed 800 p. di cloridrato di anilina a freddo. Si stampa la composizione sulle stoffe, che poi si sottopongono alle altre operazioni già indicate per nero di anilina.

Altro processo col bicromato di potassa è quello di Allant. Si prendono 20 grammi di anilina del commercio e 100 di acido cloridrico, e si fa bollire per 4 a 5 minuti, indi vi si aggiungono da 4 a 5 grammi di potassa caustica e 10 gr. di bicromato di potassa. Versando la mescolanza in una soluzione d'ipoclorito di calce o di soda, si ha un bel nero, che precipita e si raccoglie su feltro.

Paraf insegnò quest'altro metodo: si disciolgono 340 grammi di cloridrato di anilina in una colla formata di 135 gr. d'acqua e 45 gr. di amido, vi si aggiunge a freddo una mescolanza, addensata con amido, di 500 gr. di bicromato in pasta e di 200 gr. di clorato di potassa. Fatta la composizione, si adopera per la stampa dei tessuti, che poi si disseccano e si espongono all'ossidazione, ecc.

Processo col permanganato di manganese. — Dalle proporzioni il nero di anilina in pasta mescolando insieme 100 grammi di anilina leggiera, 80 gr. di acido cloridrico, 10 gr. di permanganato di manganese ed 1 litro di acqua. Operando convenientemente si ebbe un precipitato, il quale raccolto e lavato per decantazione, poi mescolato coll'ammoniaca, passò dal verde al nero, e la trasformazione riuscì più pronta col mezzo dell'agitazione, perchè agevola il contatto dell'aria. Dalle volte tentare in gli agenti riduttori che si adoperano per l'endaco avessero un effetto uguale nel nero di anilina da lui prodotto; ma nulla potè ottenere, tranne che con una mescolanza di glucosio e di soda, la quale produsse una materia colorata, ma non punto solubile, come è l'endaco bianco rispetto all'endaco azzurro.

Modo di correggere alcune inconvenienze nella stampa del nero di anilina. — Paraf osservò che quando si prepara la composizione pel nero, valendosi del solfuro di rame, quantunque essa mantengasi inalterata per lungo tempo, nondimeno ad un dato punto il solfuro comincia ad ossidarsi, trasformandosi in solfato solubile, che poi intacca gli ornati di acciaio adoperati per la stampa. Allorchè l'ossidazione del solfuro ebbe principio, essa può procedere con rapidità, onde talvolta la composizione trovasi ricca di sale di rame solubile. Dato questo caso, per evitare la corrosione degli arnesi, Paraf conobbe essere utile che le si aggiungano alcuni centesimi di solfidrato di ammoniaca, che la correggono immediatamente e le restituiscono le qualità medesime. La proporzione del solfidrato dev'essere tale, che una lamina di ferro ben forbita, immersa nella composizione, non si copra più di rame metallico.

Paraf vide che pure tornava utile di aggiungere alla composizione, prima di mescolarvi l'acido tartarico, da 1 a 3 centim. c. di solfidrato di ammoniaca per litro, tutto il rame che vi fosse in soluzione è trasformato in solfuro, ed il colore contiene in allora una tenue quantità di acido solfidrico, che impedisce momentaneamente l'ossidazione del solfuro di rame.

Tintura col nero di anilina. — Fino ad ora trattammo del nero di anilina come di colore applicabile per via di stampa. Ora verremo a dire del modo con cui si fissa valendosi di bagni in cui si immergono i fili e le stoffe.

Paraf applica un mordente di bicromato di cromo, facendo passare i tessuti in tre bagni successivi di cloruro di cromo, di soda caustica e di cromato neutro di potassa, dato così il mordente, si trasportano in una soluzione mista di cloridrato di anilina e di clorato di potassa. Si lasciano disseccare e si espongono all'ossidazione. La tintura riesce tanto sulle fibre animali quanto sulle vegetali.

Kaechlin fa imbevere il cotone e la seta in una soluzione di

Acqua	p.	20 a 30
Clorato di potassa	»	1
Cloridrato d'ammoniaca . . .	»	1
Cloruro di rame . . .	»	1
Anilina	»	1
Acido cloridrico	»	2

Si stendono le stoffe entro stufe a buona temperatura, e si lavano 24 ore dopo.

Giulio Persoz si vale de' mordenti come Perot: quando si vuol tingere la lana si immergono e si maneggiano i fili ed i tessuti da tingere entro soluzione bollente di 5 parti di bicromato di potassa, 3 grammi di solfato di rame e 2 gr. di acido solforico in 1 litro d'acqua. Trascorsa un'ora all'incirca, la mordenzatura è a termine. Si lava la lana accuratamente, indi si immerge in una soluzione di anilina di anilina, della densità di 1 a 2° B., vi diventa di un bel nero. Si può brevemente avvivare il colore col mezzo di un bagno di cremore di tartaro, a cui si aggiunge dell'acido solforico, e poscia passando al sapone.

Quando si tratta di stoffe di cotone, si dovranno mordenzare col cromato di piombo, indi passarle in bagno di un sale di anilina acidulato convenientemente.

Per tingere in nero sulla lana ed anche per stampare Lightfoot trovò utile d'immergerla previamente in un bagno acidulato, formato di 50 litri d'acqua, 1kilog.,200 di soluzione d'ipocloruro di calce e 100 grammi di acido cloridrico. Vi si immerge la lana e vi si digrazza per 20 a 30 minuti, tenendo il bagno a 30°. Quando abbia assunto un colore giallognolo, si toglie, si lava bene e si dissecca. Ciò fatto, si tinge valendosi della composizione di Lightfoot o di quella di Laoth, già descritte in addietro.

Schützenberger assicura che per stampare il nero di anilina sulla seta si converrebbe opportuno di vegetalizzarla, immergendo dapprima la fibra in un bagno di cellulosa disciolta nell'ossido di rame ammoniacale (1).

Nero di anilina solubile di Cooper. — Si prepara mescolando entro storta di ferro o di ghisa 1,75 parti di nitrobenzina pura con altrettanto di anilina pura, 200 p. di acido cloridrico, 16 p. di limatura di ferro e 2 p. di rame suddiviso. Dapprima si scalda con lentezza, poscia con fretta maggiore, fino a 180 - 200°. A termine di 6 ad 8 ore la reazione è compiuta e la materia ha consistenza pastosa, e può essere stirata in fili fragili, aventi splendore metallico. È solubile negli acidi, nell'alcole e nello spirito di legno.

Per applicarlo nella tintura si scioglie nell'acido solforico e si diluisce con acqua la soluzione. Per tal modo se ne ha il bagno, in cui si immergono i fili ed i tessuti da tingere, maneggiandoveli finchè abbiano acquistato il colore necessario. Passandoli poscia in soluzione di carbonato e d'iposolfito di soda, il colore, che dapprima era azzurro violaceo, passa al nero deciso.

Laoth fa osservare come il nero solubile di anilina non sia da confondersi con quello di Lightfoot, dacchè il primo diviene azzurro in contatto degli acidi, mentre il secondo passa al verdastro. Egli, d'altronde, non ne approva l'uso a preferenza dell'altro, poichè il nero insolubile trae appunto il proprio pregio dal fatto stesso della insolubilità, per cui non rimane intaccato dai varii agenti che gli vengono in contatto.

Nero di anilina di Lucas. — Lucas pose in commercio da qualche tempo una pasta formata di acetato di rame e di cloridrato di anilina sottoposti ad un trattamento speciale, senza mescolarvi sale ammoniaco. Nulla ne possiamo dire, poichè il modo di operare fu tenuto segreto dall'autore. Per adoperarlo nella stampa delle tele non si ha che a stemperare la composizione in 6 ad 8 volume di colla di amido, operare la stampa ottenuta ad un blando calore, a 40° circa, ed il nero si manifesta di bellissima tinta e di grande solubilità. Se poi si diluisce la composizione con aggiunta di prussiato di ferro, si ottiene un nero verde oliva solido, simile a quello che fu trovato da Sacc, e di cui si parlò in addietro.

Quale sia il più bel nero di anilina e che meno sciupa i tessuti. — Rosenstiehl fece varii saggi per conoscere quale, tra i neri di anilina preparati secondo i varii processi, meriti preferenza relativamente al tono del colore ed alla durata, al quale effetto preparò come tipi tre dei detti neri, e furono:

1° Quello col tartarato di anilina e il solfuro di rame;

2° Quello col cloruro di anilina e il solfuro di rame;

3° Quello coll'acido fucsilinico.

Oltre a queste tre varietà, ne preparò quattro nuove

1° Col clorato d'ammoniaca e il cloruro d'anilina;

2° Col clorato di anilina solo;

3° Col clorato di anilina mescolato con varie proporzioni di cloruro di anilina;

4° Col bicromato di ammoniaca, clorato di potassa e un sale di anilina.

Affine di rendere paragonabili tali saggi, si volse per tutte le varietà di eguale quantità di anilina e di clorato di potassa, o quantità equivalenti di un

(1) Nel n° 20 della Tavola III si ha uno smalto del nero di anilina in tintura.

altro clorato, come mezzo di ossidazione, e ridusse le diverse composizioni allo stesso volume, col mezzo di un addensante, formato di amido torrefatto e di gomma adragante. Imprese con cilindri, rapose le stoffe stampate nella camera di ossidazione per 60 ore, indi le passò nel carbonato di soda e nel bicromato di potassa, ed in ultimo pose a seccare.

Quanto alla bellezza della tinta, risultarono di pregio maggiore, e secondo l'ordine con che vengono segnando:

1° Il nero col solfuro di rame, con la unione del clorato di ammoniaca come ossidante in cambio di quello di potassa.

2° Il nero coll'acido fosfolibrico, il quale, sebbene molto intenso, tuttavia apparve di minore bellezza.

3° I neri di solfato di ammoniaca col clorato di anilina solo, e col clorato di anilina misto di cloridrato, i quali, sebbene di bella vista, riuscirono meno intensi.

Rispetto alla conservazione del tessuto, trovò le gradazioni seguenti:

1° Il tessuto fu meno alterato col nero prodotto dal clorato di ammoniaca sul cloridrato di anilina.

2° Col nero della composizione contenente il solfuro di rame il tessuto si mostrò alquanto più intaccato, e fu l'ugual cosa pel nero col clorato di anilina.

3° Coi neri del bisolfato di anilina e dell'acido fosfolibrico il tessuto risultò intaccato maggiormente.

Dall'esposto sembra manifesto che il clorato di ammoniaca col cloridrato di anilina sia il mezzo migliore per conseguire un bel nero, senza che la fibra del tessuto ne rimanga indebolita.

La conservazione della fibra sotto l'azione del nero suddetto sembra derivare da ciò, che il clorato di ammoniaca agisca con lenta ossidazione, in modo da operare sull'anilina senza toccare alla fibra. Ma perchè il nero si produca fa d'uopo che si contenga nella composizione una quantità di solfuro di rame la quale corrisponda ad 1 grammo di metallo per 1 litro di essa: una proporzione maggiore non condurrebbe ad un nero più bello, e, restringendosi alla quantità determinata, non avviene alterazione neppure nei tessuti più delicati.

Natura del nero di anilina. — Fino ad ora non si acquistò una chiara cognizione sulla natura dei prodotti che derivano dall'anilina allorquando è sottoposta a certi agenti di ossidazione. Questa poi si compie per l'azione del clorato di potassa o di ammoniaca, ed anche del composto di rame, secondo che credono i più: il quale ridotto successivamente dall'anilina, mescolato in contatto dell'aria atmosferica e del clorato, gioverebbe come intermedio tra l'ossigeno e l'anilina. Il sale ammoniaco, che fu trovato tanto utile nella composizione del colore, opererebbe probabilmente a disciogliere i composti di protossido di rame, di mano in mano che sono ingenerati per riduzione, e per tal modo li renderebbe più atti a ricombinarsi con prontezza. Tale maniera di spiegazione fu proposta per la prima volta da Koechlin, indi adottata da Lauth e anche accolta da Schutzenberger.

Rosenstiehl non concede che il rame agisca in qualità di ossidante, ed opina che l'intervento di quel metallo si restringa a trasformarsi in clorato, d'onde una più facile azione ossidante, perchè, fra tutti i clorati, quello di rame è il più disposto a decomporsi.

La materia del nero non è quella di un alcaloide, e neppure di una sostanza resinoide, nè di una colorante che contenga come base del rame. Sebbene insolubile quanto il carbone, nondimeno non può riputarsi un prodotto carbonoso, per la facilità con che soggiace alla riduzione. Vuolsi piuttosto che tenga dell'indole di un bitume, e che verosimilmente sia una materia bitumenosa che si ingenerò dall'anilina per opera degli ossidanti. E a conforma di ciò è da ricordare il fatto, che nella preparazione del viola di anilina col mezzo degl'iposoliti o del bicromato di potassa si produce sempre del bitume in gran copia.

Le anilina d'onde si ottiene un nero più copio sono quelle che contengono della toluidina, e con cui si preparano i rossi.

Proprietà del nero di anilina. — Questo nero, fissato sui tessuti, apparisce di una bella tinta vellutata. Il contatto degli acidi forti ed anche per una esposizione protratta alla luce passa al verde cupo, per ritornare al colore di prima qualora si lavi semplicemente nell'acqua. È insolubile in tutti gli agenti chimici più usuali. L'acido solforico, per quanto concentrato, non lo intacca, l'acido nitrico lo trasforma in acido picrico. Quando è aderente alla fibra dei tessuti resiste al sapone bollente ed a tutte le operazioni della garanzatura.

Il bicromato di potassa ne aumenta l'intensità di tinta, tuttavolta, se è concentrato, lo fa volgere lentamente al rosso.

Il cloro e gl'iposoliti o le distruggono o le degradano. Quando si immerge un nero di anilina in una soluzione fredda di un iposolfito ad 8° B. la delusione si contenuma, dapprima piglia un rilievo rossigno, indi passa al granato, e progressivamente si va estinguendo fino al rosso di cipolla, dopo che non soggiace a maggiore scolorimento. Se si sospenda l'azione decolorante allorchè giunse al rosso di granato e si tolga il tessuto dall'iposolfito per esporlo all'aria, si vedrà a poco a poco ricomparire il nero finchè sia ritornato all'intensità di prima. Si può rendere assai più sollecito tale effetto, ed anche quasi istantaneo, quando si immerga il tessuto nell'acido acetico e si passi nel sapone bollente. Se

per avventura il nero di anilina fosse stato ridotto fino al rosso di cipolla, se allora non sarebbe più atto a rigenerarsi.

Se pongasi in contatto con solfiti, cogli iposolfiti, coi solfuri, con alcuni sali metallici riduttori o con metalli riduttori in polvere impalpabile, si scolora temporaneamente, per ricolorarsi allorchè sia posto in condizione di assorbire dell'ossigeno.

Saggio del nero di anilina. — I mezzi principali per riconoscere il nero di anilina consistono nell'osservare il tono speciale, nello sperimentarlo coi solventi e cogli acidi, e col reagente anilarato, e nell'adoperare alla prova dell'ipoclorito, con cui passa al rosso di granata.

Colori grigi.

Grigio di anilina. — I colori grigi sono da considerarsi come una derivazione del nero mescolato col bianco, sia per diluzione, sia per ridualdimento.

Castellaz insegnò a preparare un grigio prendendo 10 chilogr. di viola di anilina o di Perkin, aggiungendovi 11 chilogr. di acido solforico a 66° e poscia 6 chilogr. di aldeide. Si scalda per 4 a 5 ore, si satura il liquido con un alcali, finchè sia precipitato tutto il colore, che si raccoglie su feltro e si lava. I fratelli Depouilly procedettero quasi in conformità del precedente. Sciolsero 10 chilogr. di viola di anilina in pasta in 11 chilogr. di acido solforico a 66°, e quando la soluzione fu compiuta e divenuta fredda, la aggiunsero 6 chilogr. di aldeide commerciale. Immediatamente incominciò la reazione, ed in capo di alcune ore fu a termine. Dopo compiuta, si diluì con acqua la mescolanza e si precipitò il colore con uno dei mezzi con che si precipitano comunemente quelli di anilina. Il grigio così ottenuto tinge con cadenza all'azzurro le fibre animali ed anche le vegetali senza uopo di mordente (1).

Altri grigi di anilina di varie tinte furono trovati da Carven e Thiault, cui diedero il nome comune di marrone. Operarono facendo agire insieme una soluzione acquosa e solforica di bicromato di potassa e di un sale di ferro col cloridrato di anilina. Il colore ottenuto è solubile nell'acqua bollente. Modificando le proporzioni dei reagenti ottennero altre varietà di grigi aventi cadenze diverse al rosso, all'azzurro, ecc.

Modo di fare l'assaggio dei colori di anilina.

L'uso fattosi oramai comune di tingere e stampare le stoffe coi colori di anilina condusse al bisogno di conoscere qualche mezzo onde poterli ravvisare, al quale effetto Pohl propose l'acido cloridrico come reattivo appropriato. L'acido dev'essere di due qualità: *concentrato*, fumante e puro; *diluito* per un volume di esso con tre volumi di acqua. Si prende il pezzo di stoffa colorata da esaminare, se ne tagliano due pezzetti e si collocano ciascuno di essi in un bicchiere separato, in uno dei quali si versa l'acido concentrato e nell'altro l'acido diluito. La reazione dell'acido concentrato è immediata, quella dell'acido diluito si appalesa a poco a poco, e non è compiuta che a termine di 15 minuti, per cui deve essere osservata di 5 in 5 minuti e più tardi ancora dopo di avere resa più allungata l'acido con aggiungervi dell'acqua.

Pohl esaminò specialmente i rossi di anilina detti fucsina e rosanina, i viola, gli azzurri, le scarlatte, il verde, il bruno ed il nero, e ne ottenne reazioni talmente caratteristiche da poter distinguere senza difficoltà la natura dei colori derivati dall'anilina da quella delle altre materie coloranti. Noi riporteremo nel quadro a pagina 54 i mutamenti di tinta caratteristici prodotti dall'azione dell'acido concentrato e del diluito.

Per quanto spetta al giallo scarlatto ed al bruno di anilina, se lo sperimentatore non ha l'occhio molto esercitato, può accadere che rimanga in dubbio per le reazioni osservate, onde giova in tal caso di valersi anche dell'ammoniaca concentrata, come di un reagente appropriato.

I fili e tessuti colorati col giallo scarlatto e fucsina quando si immergono nell'ammoniaca passano immediatamente al cedrino pallido, ed il liquido rimane scolorito. Anche dopo trascorsi 5 a 15 minuti, e dopo avere parecchio diluito con acqua, non si ha mutamento di sorta. Saturando poscia l'alcali con acido cloridrico rappare il colore primitivo.

Quei tinti col bruno di anilina se contatto dell'ammoniaca divengono subitamente di un giallo di fromentone, ed il liquido è pure colorato; passati i 15 minuti, il colore del filo o della stoffa è più impallidito, ed il liquido è più intenso, dopo averlo diluito coll'acqua non si vedono mai mutamenti, ma a termine di un'ora o mezz'ora le fibre divengono di un bruno di legno chiaro.

Saggio dei colori di anilina per mezzo della tintura e della stampa. — Questi assaggi si fanno di confronto con colori tipici, e in quanto a procedere per via di tintura, si prendono 2 grammi del colore in pasta, si sciolgono in 10 centim. cubi di alcole e si diluisce la soluzione con acqua in modo da formare un litro. Se prendono 50 c. c. di questo liquido e si diluiscono di nuovo con acqua fino al volume corrispondente a 250 centim. c., si fa bollire e vi si lasciano 5 grammi di lana fino ad annerimento del bagno.

Il colore ottenuto sulla lana si esamina di con-

(1) Vedi la Tavola III, n° 21.

Reazioni che danno i tessuti tinti con colori di anilina.

Nome dei colori	Azione dell'acido cloridrico concentrato: immediato	Azione dell'acido cloridrico concentrato: dopo 5 minuti	Azione dell'acido cloridrico concentrato: dopo 15 minuti	Dopo la diluzione coll'acqua	Azione dell'acido cloridrico diluito: immediata	Azione dell'acido cloridrico diluito: dopo 15 minuti	Dopo la diluzione coll'acqua
Viola d'anilina	Azzurro, il liquido si colora di azzurro	Azzurro, il liquido è azzurro	Azzurro, il liquido è azzurro	Torna a viola ma alquanto più rosso che in origine	Viola	Viola, ma più rosso che in origine	Viola.
Viola detto dalia	Bruno rosso sporco che passa al viola cupo, liquido rosso bruno	Bruno rosso sporco che passa al grigio liquido rosso bruno	Verde grigio, liquido verde grigio	Azzurro, il poco quando che tempo passa al viola, liquido azzurro.	Azzurro	Grigio di ortica liquido rosso bruno sporco	Viola, liquido azzurro
Viola detto di Parma.	Come il viola dalia	Come il viola dalia	Come il viola dalia	Come il viola dalia	Come il viola dalia	Come il viola dalia	Come il viola dalia
Fucsina e roseina	Viola	Bruno cupo, liquido rosso bruno	Bruno cupo, liquido giallo bruno	Viola	Viola	Viola	Viola
Azzurro d'anilina	Azzurro	Verde azzurro sporco liquido di un viola pallidissimo	Verde azzurro sporco cupo, liquido di un viola pallido	Azzurro.	Azzurro	Azzurro che volge al viola	Azzurro.
Azzurro di Lione ed azzurro di luce	Azzurro	Azzurro puro, liquido incoloro	Azzurro puro, liquido incoloro	Azzurro che volge al viola	Verun cambiamento	Verun cambiamento	Verun cambiamento
Giallo scarlatto	Verun cambiamento.	Un poco più pallido liquido giallo pallido	Più pallido ancora, liquido giallo chiaro.	Come il colore primitivo ma pallidissimo	Verun cambiamento	Un po più pallido.	Un po più pallido del colore primitivo.
Verde d'anilina	Verun cambiamento.	Giallo pallido che passa al giallo di frumentone, liquido giallo.	Incoloro, liquido giallo d'oro.	Torna il colore primitivo	Verun cambiamento.	Verun cambiamento.	Verun cambiamento
Bruno d'anilina.	Cambiamento quasi insensibile, liquido bruno.	Alquanto più chiaro liquido bruno-cupo	Più chiaro ancora, liquido bruno	Torna il colore primitivo ma alquanto più chiaro	Verun cambiamento.	Verun cambiamento, liquido bruno pallidissimo	Verun cambiamento
Nero d'anilina.	Verun cambiamento.	Verun cambiamento, liquido giallognolo.	Grigio d'acciaio cupo che pende al nero, liquido bruno oliva chiaro.	Grigio d'acciaio cupo che pende al nero	Verun cambiamento.	Verun cambiamento.	Verun cambiamento.

fronto con quello del saggio eseguito colla materia colorante che serve di tipo.

Per via di stampa si opera come segue.

Fucsina . . . . . gr. 3
Si fa sciogliere in acqua bollente . lit. 1

indi si aggiunge

Gomma pestata . . . . . gr. 200

si lascia raffreddare e si aggiunge ancora

Albumina secca . . . . gr. 300

si passa per setaccio; si stampa col cilindro su tela cotone e si vaporizza.

Saggio col viola d'anilina. — Prima formola.

Si prende

Viola d'anilina. . . . . gr. 3

si discioglie in

Acido acetico . . . . . c. c. 50

indi si aggiunge

Acqua di gomma (500 gr. per litro) gr. 100

ed in appresso

Acqua d'albumina (500 gr. per lit.) » 100

Si stampa col cilindro sopra mussolina, si secca, si vaporizza e si lava.

Seconda formola.

Viola . . . . . gr 3
Alcole . . . . . c. c. 10
Acqua . . . . . » 10
Acqua di gomma . . . gr 150
Acqua d'albumina . . . . . » 150
Per un colore meno vivo si prende.
Della composizione precedente . . gr. 50
Acqua di gomma . . . . . » 50
Acqua d'albumina . . . . . » 50

Si passa per setaccio, si stampa sul calicot o sulla mussolina, si vaporizza e si lava.

Saggio col viola di fucsina.

Viola di fucsina . . . . . gr 3
Alcole . . . . . » 100

Si fa sciogliere a bagnomaria poi si prendono.

Di questa soluzione . . . . . gr. 50
Acqua di gomma . . . . . » 250

Si passa per setaccio, si stampa su lana col cilindro, si vaporizza e si lava.

Saggio coll'azzurro di Lione.

Azzurro di Lione . . . . . gr. 3
Alcole . . . . . » 100

Si fa sciogliere a bagnomaria e si prendono

Di questa soluzione . . . . gr 50
Acqua di gomma . . . . . » 250

Si procede come nell'assaggio precedente.

Colori preparati con altri alcaloidi diversi dall'anilina e con derivati della benzina

Inalina. — Menier preparò una base che chiamò inalina, trattando la benzina cristallizzata, derivante dal catrame o dall'acido benzoico, con acido nitrico monidrato, e purificato dai vapori nitrosi, per lo scaldamento all'aria fino a che l'acido sia decolorato. Si versa la benzina a goccia a goccia nell'acido agitando di continuo, poi vi si sopraffonde dell'acqua, si lava col carbonato di soda, e se ne ritrae un prodotto oleoso. Su questo si fanno agire, in parti uguali, limatura di ferro ed acido acetico; si distilla, si ripiglia colla potassa caustica e si rettifica: il prodotto ottenuto è l'inalina.

Considerando alle sostanze d'onde s'ingenera la inalina ed al modo di prepararla, si potrebbe supporre che non sia altro che l'anilina comune, ma forse anco è da credere che ne rappresenti piuttosto un isomero, sapendosi che i colori derivanti dalla nitrobenzina prodotta dalla benzina cristallizzata, quale si ha dall'endaco e dall'acido benzoico, sono alquanto differenti da quelli dell'anilina. E ciò fu appunto osservato dal Menier, il quale vide che, scaldando l'inalina col bicloruro di stagno anidro, si forma un viola che passa all'azzurro capo continuando la bollitura, mentre coll'anilina si avrebbe il rosso.

Le proporzioni degl'ingredienti, secondo il Menier, sono:

Inalina . . . . . p. 1
Bicloruro di stagno . . . . . » $^1/_2$ ad $^1/_3$

Se ne fa mescolanza e si scalda sotto la pressione atmosferica.

Toluidina. — Fra gl'idrocarburi che si estraggono dal catrame di litantrace vi ha il toluene, il quale al presente può essere ottenuto puro col mezzo dell'apparecchio separatore inventato da Coupier (vedi a pag. 140 del volume precedente).

Il toluene di Coupier fu esaminato da Berthelot, il quale lo trovò di grande purezza, privo affatto di benzina ed avente fisso il punto di bollitura a 110°,5. È un idrocarburo liquido, incoloro, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole e più nell'etere, di odore somigliante a quello della benzina. È trasformato in *nitrotoluene* dall'acido nitrico fumante, in *binitrotoluene* da una mescolanza di acido nitrico e di acido solforico concentrato: dal nitrotoluene per riduzione s'ingenera la *toluidina*.

Si prepara il nitrotoluene versando il toluene a poco a poco, e finchè più non si discioglie, nell'acido nitrico concentrato a freddo. Diluendo con molta acqua il nitrotoluene si separa in uno strato che va al fondo. Ha odore che somiglia a quello delle mandorle amare, sapore dolciogno, indi alquanto amaro e pungente.

Si prepara la toluidina sciogliendo il nitrotoluene nell'alcole saturato con ammoniaca e facendovi passare una corrente di idrogeno solforato. A traverso di un certo tempo si depongono dei cristalli di zolfo, e dopo alcuni giorni è scomparso l'odore dell'idrogeno solforato eccedente. Per fare più presto si scalda entro storta ad ebollizione il liquido saturo d'idrogeno solforato, affinchè la reazione avvenga subitanea. Fa d'uopo evaporarlo coll'idrogeno solforato, ribollire, separare di nuovo il zolfo depositato e così replicare 5 o 6 volte, perchè il nitrotoluene è di difficile riduzione, tanto che le ultime parti restano inalterate. Si tratta con acido cloridrico ed acqua il prodotto, si separa il zolfo depositato colla filtrazione e si agita con etere, che porta via il nitrotoluene non decomposto. Si concentra al forno il liquido cloridrico e si distilla con potassa caustica. Si raccolgono acqua sensibilmente ed un olio mobile e bevemente galleggiante, che discende al fondo e poi cristallizza: è la toluidina.

Altro per trasformare il toluene in nitrotoluene si vale della mescolanza di acido solforico con acido nitrico, che aggiunge al toluene con quelle precauzioni che si osservano nella fabbricazione della nitrobenzina. Per trasformare poi il nitrotoluene in toluidina si vale del ferro metallico e dell'acido acetico come riduttori (vedi ANILINA COMMERCIALE, vol. II, pag. 292), e ne ricava la toluidina, che si raggrappa in cristalli, e che purifica facendola sciogliere e ricristallizzare più volte negli idrocarburi leggeri che si estraggono dal petrolio di Birmania o dal petrolio d'America, quando si raccoglie la porzione che distilla da 80 a 100°.

Dalla toluidina si hanno dei colori diversi come dall'anilina, i quali verremo qui descrivendo.

Rosso di Cooper. — Si prepara un arsenitato di toluidina con un eccesso di acido arsenico idratato e vi si aggiunge una quantità alquanto minore d'acido cloridrico, poi si scalda come nella fabbricazione della fucsina, ovvero si fa una mescolanza di 95 p. di nitrotoluene e 67 di toluidina, ricavati dal toluene che distilla da 100 a 110°, a cui si aggiungono 65 p. di acido cloridrico e da 7 ad 8 p. di perclorure di ferro, e si scalda da 180 a 200° per uno spazio di 3 a 4 ore.

La materia colorante resta congiunta o coll'uno o coll'altro dei due prodotti dev'essere purificata come si fa pel rosso di anilina.

Cooper spiega che l'acido cloridrico, il quale è tra gli ingredienti del primo processo, torna indispensabile per la produzione del rosso di toluene, dacchè scaldando insieme il solo acido arsenico colla toluidina se ne ha una materia nera e bituminosa.

Azzurro di toluidina. — Collin ottenne un azzurro di toluidina scaldando per 5 a 6 ore, non al di sopra di 140° e non al di sotto di 130°, una mescolanza di parte uguali di fucsina e di toluidina cristallizzata. Se ne ottiene una parte di un azzurro cupo magnifico, lucentemente violaceo che si purifica facendolo bollire più volte con acido cloridrico diluito, lavato da 1 p. di acido del commercio ed 8 a 10 p. di acqua. L'acido dev'essere rinnovato e replicato la bollitura, finchè nulla si ottenga più di materia rossa sciolta nel liquido.

Un altro azzurro di toluidina fu trovato da Hofmann, facendo agire insieme 1 p. di anilina di rosanilina con 2 p. di toluidina. Si scalda per più ore da 130 a 150°, durante lo scaldamento si sprigiona ammoniaca e si ritrae una massa bruna con riflesso metallico solubile nell'alcole in un magnifico azzurro cupo di violaceo.

L'alcaloide contenuto in questo azzurro è precipitato col mezzo degli alcali fissi, ha per formola $C^{40}H^{34}N^{4}$.

Forma un cloridrato cristallizzabile, che si scioglie nell'alcole e non nell'acqua, e che per distillazione fornisce la *fenitoluidammina*, base capace di formare materie coloranti quando si tratta col cloruro di benzoilo o l'acido nitrico, ovvero col bicloruro di mercurio.

Schlumberger ottiene un azzurro di toluidina per la reazione tra il rosso di toluene e l'anilina. Prese:

Rosso di toluene di Cooper e rosotoluidina	p. 40
Anilina	» 40
Acetato o benzoato di soda	» 2 %

Scaldò la mescolanza da 180 a 190° per un tempo bastevole finchè il colore fosse formato, e purificò il prodotto col metodo conosciuto.

Volendo un azzurro somigliante al così detto azzurro di lana mantenne la mescolanza più lungamente al calore, e trattò sugli acidi forti e concentrati il prodotto ottenuto nella purificazione.

Verde di toluidina. — Per la preparazione di questo colore Schlumberger unisce 1 p. di rosso di toluene in 1 p. e mezza d'acido solforico a 66° B., ed allorquando la soluzione è compiuta, vi aggiunge 4 p. di alcole. Il colore rosso si converte a termine di un corto tempo, in un bell'azzurro puro, ed in allora si versa il liquido in una seconda soluzione, formata di 100 p. di acqua bollente e 2 p. d'aposolfito di soda. Per tal modo il verde si sviluppa.

Viola di toluidina. — Lauth, secondo fatto agire il cloruro di benzoilo o toluene monoclorato sulla rosa-

nilina, ne ottenne un colore viola, ed Altman propose di replicare più volte l'azione del cloruro di benzile insieme colla aperta di legno per ottenere anche il verde.

Cosalto di toluidina e crisotoluidina. — Sostenne che la scoperta ed analizzata da Gerard e Delaire, i quali osservarono che, facendo agire insieme 3 atomi di toluidina pura con un agente deidrogenante qualunque, la toluidina perde 6 atomi d'idrogeno completamente e 3 atomi deidrogenati restano saldati insieme per rigenerare una base colorante gialla, a cui diedero il nome di crisotoluidina, la quale ha l'attitudine di far cambio di 3 atomi del proprio idrogeno con tre atomi dei radicali toluido, fenilo, etilo, producendo così de nuovi prodotti colorati analoghi alla rosanilina toluidica, fenilica, etilica, ecc.

Per preparare la crisotoluidina Gerard e Delaire dapprima si valsero dei residui della fabbricazione della rosanilina, da cui estrassero, oltre alla base gialla, anche la violaniline e la malvaniline, ma posteriormente fu trovato un altro modo di preparazione il quale consiste nello scaldare il cloroformio di carbonio colla toluidina cristallizzata, o semplicemente colla anilina che distillano tra 195 e 205°.

La formazione della crisotoluidina è accompagnata da rosaniline, e si fa la separazione delle due materie con trattamenti replicati d'idrogeno nascente, solfuro di zinco e dell'acido cloridrico, per cui la rosanilina è trasformata in leucaniline.

La crisotoluidina trattata cogli ordinari acidi forniscono dei sali di un giallo aurora, e trattata coll'ossido ferrico dei bruni che tingono in marrone.

Pseudotoluidina. — Rosenstiehl, avendo preso ad esame il rosso di toluidina a quello che si ottiene per la mescolanza dell'anilina colla toluidina pura, osservò che, oltre al quantitativo del prodotto, non si ottenevano quantità paragonabili con quella che si hanno allorchè si prepara la fucsina nell'anilina del commercio, per cui, volendo chiarire l'origine di tale differenza, venne a conoscere che la toluidina liquida contiene un alcaloide fino ad ora ignoto, avente dei caratteri speciali, ed isomero colla toluidina, al quale pertanto diede il nome di pseudotoluidina.

Paragonando la nuova base coll'anilina e colla toluidina trovò che sussistono delle differenze tra di loro allorchè si trattano con diversi agenti ossidanti. Per eseguire l'esperimento si fa sciogliere l'alcaloide nell'acido solforico bidrato, indi si tratta la soluzione con un cromato, un permanganato, un clorato, un iperclorato, il cloro, il perossido di manganese, il perossido di piombo, una mescolanza d'acido nitrico e d'acido cloridrico, e si ne ha un colorimento azzurro quando si opera nel solfato di anilina e di pseudotoluidina, mentre nulla si ottiene col solfato di toluidina pura.

Mettendo rungento, cioè adoperando l'acido nitrico, si ne ha una reazione affatto inversa, sequantochè la soluzione di toluidina si colora in azzurro bellissimo, che passa al viola e indi al bruno, mentre l'anilina e la pseudotoluidina non danno colore. È un esperienza molto delicata, in quanto che una tenue quantità d'acqua, se sopraggiunge della occorrente ad avere l'acido solforico bidrato, non darebbe che un colore violaceo poco manifesto.

Col mezzo di altre esperienze Rosenstiehl conobbe che la pseudotoluidina, per opera degli ossidanti e concorrendovi l'acqua, fornisce due materie colorante distinte 1° coll'ipoclorito di calce una base incolora, solubile nell'etere e che forma cogli acidi dei sali di un bel rosso violaceo, 2° col bicromato di potassa una base viola, solubile nell'etere e che rigenera dei sali azzurri. Queste due basi sembrano trasformabili facilmente l'una nell'altra.

La pseudotoluidina, trasformata in cloridrato e trattata col cloruro d'ammoniaca ed un sale di rame, produce per via di stampa un nero viola molto intenso, mentre la toluidina non dà che dei colori gialli, in proporzione da emergere è la seguente

Cloridrato di pseudotoluidina	g	7,2
Cloruro di ammoniaca (soluzione della densità di 10° B. e contenente 5 millesimi di rame)	»	30,0

Si mesce con acqua, aggiunto tornfolto e gomma adragante, in modo che il volume della composizione sia di 100 c. c., si stampa su cabot e si espone per 48 ore nella camera di condensazione, ecco poi dove di ossidazione. Se ne ha un colore verde azzurro espansivo, che, passato per soluzione bollente di carbonato di soda, volge a un nero viola di grande intensità.

Per preparare un rosso di pseudotoluidina, Rosenstiehl mescolò 1 parte d'anilina con 2 parti di pseudotoluidina, e prendette aggiungendo l'acido arsenico, come si fa per la fucsina. Ne ottenne come prodotto una materia colorante rossa, in quantità del 50 per 100, più pura e meglio cristallizzabile che non era qualunque fucsina proveniente dall'anilina e colla toluidina. Ebbe pure una sostanza colorante rossa, facendo agire 1 p. di pseudotoluidina con 2 p. di toluidina e la proporzione convenienti di acido arsenico, ma in questo caso la quantità del rosso ottenuto è soltanto del 25 per 100.

L'esistenza contemporanea della toluidina e della pseudotoluidina nelle aniline commerciali per preparare il rosso avrebbe condotto a supporre che il toluene misto colla benzina risultasse di due materie, cioè di un toluene normale e di un pseudotoluene, d'onde poi, per l'azione dell'acido nitrico, un nitro-

tolueno ed un pseudonitrotoluene, ed ecco che le indagini del chimico menzionato dimostrarono evidentemente che vi ha un toluene solo e che i materiali non mancano a manifestare se non tutti i circoli dell'acido nitrico. Di qui due nitrotoluene, poscia due toluidine, poscia nella reazione coll'anilina e successivamente formazione del rosso, la rosanilina e la pseudorosanilina, ben si vede i materiali è poco manifesto, di guisa che per trovarvi la differenza in grado sempiano fu d'uopo rintracciare ogni singolarità toluidina e pseudotoluidina, dai quali i due rossi hanno nascimento.

Fino ad ora non furono mandate più innanzi le indagini, ed trovo mezzi pratici per applicare le pseudotoluidine a preparare dei colori, per cui non rimane da aggiungere altro, tranne che indicare il modo con cui si possono separare i due idrocarburi tuttavia.

Si prende la toluidina liquida e si la raffreddare al disotto di 0°, poi vi si getta sopra una quantità d'acqua, ed un cristallo, non quanto mezzo si continuano a formare lamine cristalline le quali si estendono per tutta la massa che sembra in allora subdivisata per intero. Frattanto fra la materia cristallizzata rimane una quantità notevole di liquido, che si separa e si fa raffreddare di nuovo per ottenere nuove lamine cristalline replicando per altre tre o quattro volte, finchè la parte liquida, per quanto sia raffreddata, non fornisca più dei cristalli. L'idrocarburo cristallizzato è la toluidina di cui può aversi da 30 a 32 per 100. La parte liquida ne contiene ancora. Se si aggiunge dell'acido cloridrico per trasformarla in cloruro neutro e si concentra coll'etere. Rimane indecomposto l'cloruro di toluidina, e nell'etere si contiene il cloruro di pseudotoluidina con pseudotoluidina non cristallizzata. Separando l'etere, l'acqua cristallizza e l'idrocarburo libero rimane libero. Si mette con acido cloridrico e si tratta di nuovo nell'etere, e il cloruro di pseudotoluidina si purifica con cristallizzazione successive dell'acqua e dell'alcool, poi si decomponga colla soda, che fornisce una base liquida, avente il punto di bollitura a 199° e incapace di produrre un colore rosso coll'acido arsenioso. 100 parti di toluidina liquida, quale si ottiene dalla riduzione del nitrotoluene, dedero 35 p. di pseudotoluidina.

Acido toluidinico, ed acido toluenidinfummico. — Trattando il nitrotoluene con una soluzione mista di solfito d'ammoniaca, e aggiungendovi dell'alcole metilico ed alcune pernetti di carbonato d'ammoniaca, facendo bollire in apparecchio a *reflusso* per 8 a 10 ore, si ha la riduzione compiuta del nitrotoluene. Si lascia raffreddare e riposare per 24 a 48 ore, con che si separa dal liquido tutto il solfito di ammoniaca che non si decompone. Si filtra, si coagula e concentra coll'acqua, aggiungendo di tanto in tanto un poco di carbonato d'ammoniaca per mantenere alcalino il liquido. A termine di un certo tempo si depongono delle pagliuole cristalline, si aggiunge dell'etere e si sbatte con che le pagliuole si depongono, per modo separarle dall'acqua madre col mezzo della decantazione. I cristalli si scaldano tra 50 a 60° e si secca nel vuoto. Sono costituiti dal bitoluidato d'ammoniaca, si colorano in rosso in contatto dell'aria umida ed in porpora col sesquicloruro di ferro e il calore. Fino ad ora non ebbero applicazione industriale.

Difenilammina. — Si prepara industrialmente questa derivata dal carbone, prendendo 1 parte di cloridrato di anilina secco ed aggiungendovi 6 parti d'anilina, che si scaldano insieme entro autoclave da 180 a 220°, cioè sotto la pressione di 3 a 5 atmosfere. L'azione del calore deve durare per parecchie ore. La materia grezza così ottenuta si scioglie in quantità bastevole di acido cloridrico bollente, poi si diluisce con acqua bollente, per 20 a 30 volte il peso dell'acido cloridrico adoperato. L'anilina non trasformata rimane disciolta nel liquido acido, mentre resta indecomposto il cloridrato di difenilammina. Si decompone questo se la poi sale di stagno, si raccolgo la pastiglia sul filtro e si lava due o tre volte con acqua bollente per decantazione, con che rimane abbastanza pura per valersene a produrre dei colori. Il secondo i sistemi commerciali contengono sempre delle toluidine, ne viene che si formano altre due sostanze, la *fenilitoluidammina* e la *difenilitoluidammina*, i cui prodotti colorati accompagnano quelli di difenilammina.

Si prepara l'azzurro di difenilammina prendendo 1 parte di detta base, aggiungendovi 3 p. di bicloruro di carbonio, e scaldando in autoclave da 140 a 180°. Se ne ha una massa colorata che si purifica con metodi conosciuti, e che fornisce un bell'azzurro quando si applica alla tintoria con solventi abituali.

La difenilammina passa ad un bell'azzurro per opera dell'acido nitrico e di altri agenti ossidanti.

Xilidina. — Nella distillazione degli olii volatili del catrame si ritrova un carburo d'idrogeno, che distilla a 127° (altri, a 130°) detto xilene (vedi DIZIONARIO COMMERCIALE, vol. 3° pag. 96). Raccolto in disparte, e secondo del metodo separativo di Cooper, si tratta coll'acido nitrico fumante, d'onde si ha il nitroxilene, questo trattato cogli agenti riduttori fornisce la *xilidina* sostanza di consistenza oleosa, di reazione alcalina, che prontamente si colora in viola stando all'aria, ed in ultimo si resinifica.

Il nitroxilene e la xilidina per preparare due colori si traggono dal xilene, che bolle al di sopra di 130° e quale è fornito dal commercio. Cooper ne preparò una materia colorante rossa analoga alla fucsina prendendo

Idrolato	. p.	75
Nitrobenzina	. »	105
Acido cloridrico	»	65
Percloruro di ferro	. »	da 7 ad 8

Si scalda ogni cosa in autoclave, mantenendo la temperatura da 190 a 210° per 3 a 4 ore. Si estrae e purifica il resina di rosolina come si fa per la rosanilina comune.

Hofmann studiò dettagliatamente la resina di rosolina. Valendosi della rosolina bruciata da Girard, e che bollisce nettamente a 112° e pura, e trattandola con un agente di condensazione da solo, ottenne anzitutto nella rosolina e specialmente trattandola con reattivi produttori della rosanilina, non un altro materia colorante. Se non che quando unito a bollitura con un mezzo di solfidina e di solfina, ottenne pure facendovi intervenire i reattivi che si adoperano per la rosanilina, e che tutto un magnifico cremisi intero, capace di tingere la lana e la seta come fa la rosanilina.

Cremino o cremolo. — Il cremino o cremolo è un altro idrocarburo che si trae dal catrame e che bolle a 177°. Quando si scalda nell'acido nitrico di concentrazione media si forma dell'acido nitrolinico, colli acido nitro-lineare si forma dell'acido nitrolinico e una resina gialla; quando si la cadere a poco a poco in una mescolanza di 2 p. d'acido solforico concentrato e 1 p. di acido nitrico fumante e si scalda la mescolanza a 50° all'incirca, per ore lasciando ad per due ore e si aggiunge dell'acqua, si separa una materia liquida che si concreta a termine di qualche tempo. È il *binitrocremino*, che si purifica sciogliendolo nell'acido bollente. Lasciando raffreddare filtrando, evaporando il liquido aperto d'acido cristallizza. Il binitrocremino non forni fino ad ora alcuna prodotto di materia colorante; ma l'acido nitrolinico che pure si ha dal cremino può divenire sorgente di sostanze colorenti, perchè sappiamo che il benzolo, il quale deriva dal benzolo o idrato di fenile, è la parte componente dell'anilina di tutto. Quando è ridotto dall'acido cromico o da una mescolanza di acido solforico e di permanganato di magnesio forma una materia analoga al chinone, detta benzolo, che cristallizza in lamine quadrangolari di giallo arancio, che, distillato, forniscono un residuo nero di colore rosso cupo e di un bel rosso violaceo quando si concreta, che trattato cogli agenti riduttori, bene dell'idrogeno o si trasforma in *benzolo* il quale mescolato poi in poco agente ossidante sciogliendo nell'acido bollente, depone dei bei cristalli prismatici violacei con riflessi bronzati che danno i colori di anilina.

Per quanto ci ne noto, non furono condotte le indagini più estese.

Cremolino. — Deriva dal cremino, altro idrocarburo del catrame che bolle a 154°. Si fa scaldare il cremino nell'acido nitrico fumante, la mescolanza si scalda e si svolgono vapori rutilanti; dopo la reazione si aggiunge dell'acqua che separa il nitrocremino il quale sciolto nell'alcole e trattato dapprima col gas ammoniaco, poi nell'idrogeno solforato, si ricovera in cumolina. Regolando tale trattamento può volta separato per distillazione l'alcole ed il solfidrato d'ammoniaca associato, acidito il residuo nell'acido cloridrico, si ha per evaporazione il cloruro di cumolina, il quale la potassa separa la cumolina libera. È liquida a temperatura comune, ma può cristallizzare; si colora rapidamente all'aria dapprima in giallo poi in rosso cupo, e sembra capace di formare dei prodotti colorenti.

Perkin avendo osservato che l'acido nitrocumolico, ossia dal derivato dell'anilina di cumolina, quando si espone al sole nitro, si colora di un bel rosso, il figlio di detto chimico esaminò questa più minutamente e riconobbe fenomeno, e visto che ad esternarlo fu d'uopo il concorso del calore, senza del quale la sola luce non lo produrrebbe. Ripetè sperimentalmente all'effetto prendendo l'acido nitrocumolico, sciogliendolo nell'ammoniaca, addizionandolo con potassa ed amido e stampandolo sul cotone. Passando la stoffa per l'acido nitrico debole, il nitrocumolato di ammoniaca rimane indecomposto, e l'acido nitrocumolico resta adornato alla fibra in forma di un disegno bianco appassito. Lavando poscia il tessuto, esponendolo al sole per un ora, diventa arancio, trasportandolo in cloruro acido, il colore si converte in rosso scarlatto e poscia in rosa puro e vivo.

Alcohenzolo, idrambenzolo o benzilina. — Questi derivati dalla nitrobenzina furono sperimentati da Stadeler tanto coll'anilina quanto colla toluidina, sottoponendone la mescolanza per due ore all'azione entro recipiente chiuso, all'azione del calore, che andò lentamente crescendo da 180 a 220°. Ne ottenne dei colori sedicenti per molto tempo a quelli dell'anilina e della toluidina, ora vivi, ora scuri, secondo le proporzioni degli ingredienti usati, ed osservò che tra l'anilina e l'azobenzolo può avere una bella materia rossa senza che vi concorra la toluidina.

Cumolino. — Questi cloridrato, che si ingrossa per l'azione della potassa caustica sulla cumolina, fino ad ottenerne il 65 per 100 di cumolina, può fornire delle materie colorenti fra cui la cumina ed azzurro di chinolina. Il prodotto, residuato dalla distillazione, fornisce principalmente di chinolina con altri alcaloidi volatili ed ammoniaca mischiate con acqua. Si rettifica e si raccoglie come chinolina tutto ciò che passa al di sopra di 190°.

Si prende una parte della chinolina rettificata e la si aggiunge una parte e mezza d'ioduro d'amile, facendo per bollire per 10 minuti. La mescolanza,

che dapprima era di colore giallo paglierino, diventa di un rosso cupo, e si rassoda in massa cristallina nel raffreddarsi. Si fa bollire con acqua, per 6 volte il peso, e si filtra la soluzione per carta, raccogliendola in capsule di porcellana o di ghisa smaltata, acidandola a breve bollitura per un ora, ed aggiungendovi a poco a poco dell ammoniaca di 0,96 di densità, diluita con un volume di acqua. La materia colorante precipita quasi per intero dal liquido che si raffredda, il quale, fattosi incoloro, deve essere decantato, gettando poi su feltro la parte precipitata, che è di apparenza resinosa. Riprendendola coll alcole, vi si scioglie facilmente e la soluzione è di un azzurro porporino vischiosino, e si può adoperare direttamente per tingere.

Volendosi un colore azzurro più puro, si modifica alquanto il processo di preparazione, cioè, in cambio di aggiungere ammoniaca alla soluzione acquosa bollente di chinolina e d'iodure d'amido, vi si aggiungono a poco a poco una soluzione acquosa di potassa caustica, contenente il 20 per 100 di potassa fusa. Nel fare sia aggiunta si osservi che l'ebollizione non rimanga interrotta, e la proporzione della potassa deve corrispondere, in equivalenza, a $^{1}/_{2}$ dell'iodio contenuto nell'iodure di amido. Dopo aggiunta la potassa si fa bollire per 15 minuti ancora, si filtra e si raccoglie una materia d'aspetto resinoso. Il liquido filtrato possiede un bellissimo azzurro molto intenso con una lieve caduta nel rosso.

Se aggiungesi un quarto di più di soluzione potassica e si dà una breve bollitura, precipita una materia nera che contiene tutta la materia rossa, e che, raccolta e sciolta nell'alcole, forma un liquido porporino e molto pendente nel rosso, ma non tutta la materia nera si scioglie nell'alcole; ne rimane un residuo cupo, solubile nella benzina, e che manifesta un colore verde smeraldo magnifico.

William, a cui appartengono tali osservazioni, trovò che con 100 p. di chinolina e 150 p. d'iodure d'amido si ottengono 28 parti di materia colorante azzurra in soluzione e la soluzione contiene 4 p. 100 di materia colorante secca.

Se ne possono tingere la seta e la lana, e le tinte risultanti resistono al sapone.

L'uso dell'iodure d'amido rende alquanto dispendioso il processo; ma poichè l'iodio può essere ricuperato quasi per intero, per questo la spesa rimane diminuita.

L'azzurro di chinolina è posto in commercio nel nome di *cianina* od in forma di magnifici cristalli grossolani splendenti di un verde metallico con riflessi dorati. Sono poco solubili nell'acqua e nell'etere, ma si sciolgono facilmente nell'alcole, gli acidi ne distruggono il colore; gli alcali vi formano un precipitato azzurro cupo.

La cianina non è di grande solidità, per cui fu proposto da premio a chi la rende più stabile. Sembra che il problema sia stato risolto, ma è ignoto il modo.

La chinolina meriterebbe di essere studiata più a profondo come generatrice di materia colorante, poichè, secondo la concorrenza al prezzo di 20 a 25 lire il chil., la sua produzione non può dare di tal costo da non valere per l'industria (1).

Chinoleina — È un gli alcaloidi che si producono dalla distillazione del beanzarco, e che però si riscontrano nel catrame, si ha la chinoleina e lecoole, che distilla a 239°. Ferberg osservò che, facendola agire coll'anilina commerciale, se ne ottiene un *colore azzurro*, applicabile la tintura. Si prendono

Anilina del commercio	p.	20
Chinoleina	»	20
Iodio	»	30

Si scalda la mescolanza finchè dal colore bruno passi ad un bel verde, e, ciò fatto, si purifica la materia e lavandola colla benzina, o sciogliendola nell'alcole diluito, che la separa dalle impurezze. Quando il colore è in pasta ha un bel aspetto azzurro metallico sotto l'unghia, e che passa al viola azzurro nelle sciogliere. Tinge la seta se ne tolse che sciogliere a quella dell'indaco, e fa d'uopo che si operi in bagno d'acqua senza acido. Lentamente dell'indaco, ma può essere separata facendola precipitare con un alcali. In tal caso diviene scolorita, ma ripigliando con acido acetico o con acido cloridrico ricupera il suo colore.

Prodotti neutri del catrame — Allorquando si sottopongono alla distillazione frazionata gli alcaloidi diversi che sono contenuti nel catrame, il numero dei quali fu accennato altrove (vedi pag. 93 del precedente volume), si dividono in due porzioni, la prima delle quali comprende quelli che passano al disotto di 177°, e la seconda quelli che passano ad un punto più elevato di bollitura.

Gli alcaloidi della porzione che passa al disotto di 177° quando siano mescolati coll'iodure d'amido, cuociuti a 120° in recipiente chiuso per trattati con acqua ed un corpo assodante (ad esempio l'ossido di mercurio), e fatti bollire, forniscono le seguenti materie coloranti azzurre, viola e porporine, che per poco non furono nominate a profondo.

Quanto agli alcaloidi della porzione che distilla al disopra di 177°, se facciansi reagire a caldo con iodure o solfuro d'amido entro palloni muniti di condensatore a riflusso, e indi si aggiungano alla mescolanza dell'acqua e dell'ammoniaca in eccesso, e si bolla ancora finchè il liquido oleoso acquisti un colore azzurro cupo, e viola, e porpora se ne hanno

(1) Il costo della cianina crebbe d'assai da qualche tempo in qua.

materie coloranti che pure avrebbero meritato di essere studiate meglio.

Le materie coloranti conosciute dalle due parti di distillato del catrame vengono sensibilmente e subitamente se fibre animali ed in ispecie la seta. Per tingere la materia si fa sciogliere la catrame nell'alcool, si diluisce con acqua finchè si bagni ribelle la forza necessaria, si scalda e bollitura e vi si immerge il filo e la stoffa. In alcuni casi si mordenza la fibra per modificare la tinta e renderla più solida, fissata nell'alcool e addizionato coll'albumina, si usano anche per via di stampa.

Colori ottenuti da alcuni prodotti della distillazione del catrame e per decomposizione. — Gaumont avrebbe preparato una materia colorante distillando gli idrocarburi greggi del catrame nella calce ad una data temperatura. Perciò dispone una cassa sovrapposta che assiste al rovente facendo entrare e girare gli idrocarburi da una degli estremi in modo che, mi trovando un grado sufficiente di calore, tutti vaporizzassero ed i vapori passassero nella calce per essere alogi dall'altro estremo. Nella decomposizione si formerebbe un composto di calce e di materia colorante che si estrarrebbe per lavarci col calcare polverizzato.

Cooper dal trattamento della pece solida, che risulta dalla distillazione del catrame di carbone, avrebbe guasto a preparare delle materie coloranti gialle e brune procedendo nel modo seguente:

Dispone un apparecchio formato di una storta di ferro posta in un fornello e comunicante per mezzo di una canna con una camera di rame, e con secondo altra camera pure di rame e in prima di esse mantenuta a temperatura di 300°. Riempita la storta dal bitume che essere scaldata a grado a grado finchè giunga al calor rosso, il bitume fornisce dei prodotti volatili che si condensano nelle due camere, ed un carbone spugnoso che rimane nella storta. Nella prima camera si raccoglie una materia resinosa di colore rosso arancio, mentre nella seconda passano carburi oleosi, idrocarburi solidificabili, ecc. Pigliando la materia resinosa dalla prima camera, mescolandola a temperatura di 80° con 4 a 6 volte, in peso, di acido solforico diluito, poi neutralizzando col carbonato di calce, se ne ricavano due sali, uno poco solubile che precipita col carbonato di calce in eccesso, e l'altro solubilissimo che rimane in soluzione. Per ottenere in capo maggiore il composto solubile, si prende la materia resinosa arancio e si tratta con acido solforico concentrato, privo di acido nitrico e di solfato di ferro, e scaldato a 90° all'incirca in bagno-maria. All'acido caldo si aggiunge a poco a poco la materia resinosa nella proporzione di 1 p. di quest'ultima per 8 parti dell'acido, e quando si vede che un piccolo assaggio della mescolanza si scioglie nell'acqua, si taglia il fuoco. Per separare l'eccesso dell'acido nella materia colorante si deve agitare di sostituire con una spatola di vetro. Diluendo il liquido con acqua e neutralizzandolo col carbonato di soda, si può applicare per tingere la lana in colore corrispondente al carmino di indaco.

Per scorse dei gialli da tingere la seta si prende la materia colorante acida coll'acido solforico, si diluisce con acqua, si neutralizza col carbonato di calce, se ne separa filtrando il solfato di calce sopravvanzato, si scalda bene a bollitura la soluzione gialla e poi vi si aggiunge a poco a poco dell'idrato di calce, finchè si vede che stillando alcune goccie del liquido su una soluzione di protosolfato di stagno, ne precipiti una polvere bruna. Allorchè tale reazione cessa, si mette a raffreddare il liquido giallo, si lascia deporre, si passa per filtro, si scalda a bollitura e si acidifica con acido cloridrico privo di ferro. In allora, aggiungendole dell'albumina e della gelatina in soluzione, ma in piccola quantità, indi filtrando e scaldando a bollitura, si ha un bagno che tinge la seta in giallo puro.

Si può ottenere la materia colorante gialla in forma di pasta, precipitandola con idrato di calce, e con quello di magnesia, e nel sovrare di calce, si può avere se lasca trattandola col protosolfato di stagno. Acciò la pastina del giallo non sia torbida, si devono evitare i sali di ferro e gli acidanti.

Volendo avere dei colori bruni, cadenti nel giallo e nel rosso, si deve mescolare la materia resinosa di rosso arancio con 15 a 20 volte il peso di acido solforico di Nordhausen, e dopo 24 ore di digestione diluire con acqua. Il liquido può servire come bagno di tintura. Si può rendere a tinta più bruna mettendo la soluzione solforica col biossido di manganese, e con uno degli acidi resinosi e estratti.

Quantità dei prodotti colorati dai prodotti liquidi del catrame di litantrace. — Kletzinsky fece varie esperienze per conoscere quale sia la proporzione delle materie coloranti principali che si estraggono dal catrame, e ne risultò quanto segue:

100 parti di catrame di litantrace forniscono 3 p. di benzina commerciale, d'acido se ne ha una parte e mezzo di benzina pura.

100 parti di benzina commerciale e 200 parti di acido solforico a 66° B. mescolate con precauzione, danno mediamente 150 p. di solfobenzina pura, se ne dovrebbero ottenere 150 p. se non ci fosse una perdita per la formazione di prodotti secondari.

100 parti di solfobenzina 120 p. di acido nitrico concentrato e 100 p. di limatura di ferro, dopo 24 ore di digestione forniscono 75 parti di anilina grezza, la quale per neutralizzarla coll'acido cloridrico, sciolta nell'acqua in vasto di cloridrato, filtrata la soluzione e evaporata, indi versata con poliglia di calce e distillata, produce 70 p. di anilina pura.

400 parti di antina greca trattate con 200 p. di acido arsenico idratato, e scaldando, producono 150 parti di una materia, d'onde si estraggono 50 p. di *fucsina cristallizzata*, ma che industrialmente non arrivano a 33 parti.

Couper, valendosi delle osservazioni di Hofmann, perfezionò la fabbricazione in modo da raggiungere la cifra di 35 a 38 p. per 100 di anilina.

Ora, supposto che i litantraci di buona qualità producano in media 3 per 100 di catrame, ne verrà che, ritraendo 1kil,12 di fucsina per 100 chilogr. di catrame, non se ne otterranno che 33gr,6 per 100 chilogrammi di litantrace. Per conseguenza converrà che si distillino 2976kil,19 di litantrace, cioè 3000 chilogr. in cifra rotonda, perchè si abbia in ultimo termine 1 chilogr. di fucsina pura.

Quando si prepara il viola di anilina, la quantità di materia colorante è molto al disotto di quanto diciamo per la fucsina.

Parlando dei dati che si pubblicarono, secondo la preparazione di viola preparata nella fabbrica di Müller e C. a Renina, e ponendo in opera il processo col bicromato, si trovò che 100 parti di anilina forniscono 50 p. di viola in pasta, contenente 7 per 100 di viola secco, che è quanto a dire che 100 chilogr. di anilina ne producono 4,2 di viola secco, e meno ancora quando si vuole cristallizzato. Da ciò si può dedurre, che per 100 chilogr. di bitume non si hanno che 0kil,0945 di viola secco, e per 100 chilogr. di litantrace 0kil,002835 dello stesso viola. Per ottenerne 1 chilogr. fa d'uopo adunque che si distillino 35,283 chilogr. di litantrace.

Quando si viene a confrontare i dati che citammo fin qui alle quantità di litantrace distillato

1° Dalla Compagnia del gas di Parigi,

2° Dalle officine del gas in tutta la Francia;

3° Dalle officine del gas in Europa,

si giunge ai risultati seguenti, come li notate da Teodoro Chateau.

La Compagnia del gas di Parigi, distillando annualmente 400,000 tonn. di litantrace, potrebbe produrre ogni anno 12,000 tonn. di catrame, e per conseguenza 120,000 chilogr. di fucsina cristallizzata, qualora vi impiegasse tutto il catrame che raccoglie nella propria officina.

Se non volesse produrre che del viola in istato secco, non riuscirebbe a prepararne che 12,474 chil. per anno.

In tutta la Francia si distillano ogni anno più di 2 milioni di tonnellate di litantrace, producenti 60 milioni di chilogrammi di catrame. Su il totale di questo fosse adoperato a fabbricare la fucsina, se ne ritrarrebbero 175 000 chil., se pel viola d'anilina secco, 93,555 chil.

Estendendo i calcoli sulla distillazione del litantrace in tutta l'Europa, e supposto che se ne consumino 8 milioni di tonnellate per anno, ne derivano 240 milioni di chilogrammi di catrame, d'onde si potrebbero avere 2,600 000 chilogr. di fucsina cristallizzata, ovvero 249,480 chil. di viola secco d'anilina.

Queste sì colori che si ricavano dagli idrocarburi solidi del catrame di litantrace, quali sono la nafthalina e l'antracene, e circa ai colori che derivano dal catrame di legno, passeremo ora a trattarne, raccogliendo tutti quei dati che ci forniscono la maniera e le opere di colore che ne fecero studio speciale, e cercando di procedere con quell'ordine maggiore che ci verrà concesso dalla difficoltà dell'argomento.

Colori derivati dagl'idrocarburi solidi del catrame di litantrace.

Dopo aver passato in rassegna le varie materie coloranti che si preparano col mezzo dei derivati degli idrocarburi liquidi contenuti nel catrame di carbon fossile, ora verremo a dire di quelli che si possono ottenere operando sugli idrocarburi solidi e spettanti nella nafthalina e nella paranafthalina ed antracene, i quali, sebbene fino a pochi anni non fornissero che prodotti poco industriabili, pure sembra che stieno per diventare una sorgente feconda di sostanze utili ad arte tintoria.

L'ordine alfabetico dell'Opera vuole che solo più tardi si diano notizie sulla natura e preparazione della nafthalina, e perciò dovremo qui trattenerci solo intorno alle cognizioni più essenziali della medesima, e che si riferiscono più in proprio ai derivati d'onde hanno origine le materie coloranti. Quanto all'antracene, ne fu discorso nel vol. II, pag. 357, per cui non ci resterà che aggiungere quelle nuove cognizioni che furono poi recentemente pubblicate su medesimo.

Colori dalla nafthalina. — La nafthalina, osserva lo Schützenberger, è di spettanza piuttosto dell'industria futura che della presente, perchè tutto sembra dimostrare che non avremo se ne trarranno sostanze utili. I colori che fino ad ora se ne ricavarono non hanno i caratteri di solidità e di lustro da competere con quelli dell'anilina e congeneri, per cui veramente non sono che piccola parte del formulario dei tintori, nondimeno ne ragioneremo con sufficienti particolari, perchè si ha molto a sperare che ci riuscirà, forse tra non molto, a ritrarne dei risultati molto vantaggiosi.

La nafthalina consta di 10 atomi di carbonio e di 8 di idrogeno, $C^{10}H^{8}$, e si ingenera in molti casi in cui si sottopongono alla distillazione secca, e si estendono incomputamente diverse sostanze di origine vegetale, ma è fornita in copia maggiore dalla distillazione del carbon fossile, quando si fabbrica il gas illuminante; si riscontra specialmente in quel

estremo che si formano dall'azione di un calore molto gagliardo.

Allorquando si distilla il catrame delle officine del gas, dapprima si ottengono gli olii leggeri, indi gli olii densi e pesanti, poi verde, giallo e bruno, il quale col raffreddare si rappiglia in massa di consistenza butirracea. Se questi prendono sotto il torchio, formano un pannello di naftalina solida, privata della maggior parte dell'olio liquido che si separava. Se si estrae lo lasciato all'aria per qualche tempo e lo trattate col cloro, l'estrazione della naftalina torna più agevole, e ciò sembra derivare da una modificazione a cui soggiacciono gli olii che accompagnano, per effetto di ossidazione. Laurent, per esempio, trattò col cloro il prodotto grasso e bruno, in cui si trova la naftalina, sciogliendo finchè apparisce di colore nero, indi lasciò la materia chiara, la sottoposta a temperatura di — 10°, indi sprovvista sotto il torchio la massa solida, che aveva acquistata tale consistenza nel raffreddare.

Per sua purificazione, la naftalina dee essere sublimata, dopochè fu sprovvista con torchio gagliardo entro sacchi di tela o tra carta grossa da feltro, e le sublimazione si compiesce o col mezzo di storte, od in un apparecchio disposto come quello in cui si preparano i fiori di benzoino, ossia l'acido benzoico.

Volendo tenere gli olii pesanti del catrame all'azione del freddo per un ad otto giorni, potrebbero la materia cristallina formatasi, se separò col mezzo dell'idro estrattore le parti liquide, indi sottoporre la materia solida al torchio idraulico. Trattò i pannelli di naftalina, per due volte ed a caldo, con quattro centesimi parte di soda caustica, operando in caldaia chiusa, fornita di agitatore e di serpentino, per cui circolava il vapore condensante. Facendo scorrere acqua pura alla soda, e replicando i lavacri, si continua con essi finchè le acque escano neutre. Dopo il trattamento colla soda, si fa scorrere una soluzione di cloruro a 45° e dopo si ripete il trattamento alcalino, scaldando a 100° per due o tre ore, la naftalina così lavata contenente di soda. A questo punto, Volti distilla la materia in ampie storte di ferro. Il vapore passa da principio carico con naftalina, indi a 210° la naftalina pura. Si condensa con serpentino scaldato a 80° e si raccoglie in forma di cotte di legno umido e di metallo. Allorquando il punto di bollitura salì sarà sui da 230 a 235°, si muta collettore ed il prodotto si considera come naftalina greggia.

Hoch indicò il seguente processo di purificazione. Si prende la naftalina sprovvista e si tritura con doppio volume di calce caustica, ed versa con mescolanza intima, poi si distende in strato di 10 centim. d'altezza entro un ampio bagno marie a forma di stufa temperabile. Si copre la polvere con una tela e si sovrappone un altro vasto capacello, fatto di legno e che vi entra con molta esattezza. Si scalda e la naftalina si sublima, incominciando a sopravvenire al disotto del punto in cui l'acqua bolle, attaccandosi alla parete della cassa capovolta in cui si raccoglie in grosse focaccie dure, trasparenti e quasi madre.

La naftalina pura cristallizza in lamine di grande lustro e che quasi somigliano ad argento fluido. Poco solubile nell'acqua bollente, si scioglie con facilità nell'alcool, etere, olio essenziale e grasso. Si fonde a 79°, bolle a 220°, quantunque, come le sostanze, cominci a volatilizzare a temperature ordinarie e facilmente a 100°.

Trattando la naftalina colla soda, diventa electro-negativa. Trasmutata fuso all'aria, assorbe ossigeno, che spiegasi nell'atto del solidificare. Quando è fusa, scioglie i sulfuri, i solfuri di arsenico, di stagno e di antimonio, al fosforo ed il zolfo.

Per convertirla in un prodotto qualunque si conosce non rassomma che le è peculiare, e la indagata da Tranni e da Voli. Si tratta la materia con acido nitrico fumante e si precipita aggiungendo dell'acqua. Se ne ha un corpo nitrato, che si lava finchè non cessa la reazione acida, e si versa in una soluzione bollente, che contenga 1 per 100 di monosulfuro di potassio ed 1 per 100 di soda caustica. Se vi ha naftalina, si svolge un magnifico colore violaceo.

Nitronaftalina — La naftalina, aggredita coll'acido nitrico, dà origine a quattro derivati nitrici; ma due soli furono fino ad ora riscontrati atti di produrre materie colorenti, cioè la mononitronaftalina, detta pure nitronaftalina, e la dinitronaftalina.

La nitronaftalina si prepara per gli usi industriali col processo di Laurent modificato da Houzeau. Si introducono in pallone, della capacità di 8 litri, 1 chil. di naftalina rammorbidita e 6 chil. di acido nitrico puro del commercio, e si scalda in bagnomaria a temperatura dell'acqua bollente. La naftalina si fonde e viene a galleggiare, agitando di tempo in tempo si agevola la reazione. Svolgonsi da vapori rutilanti in troppa quantità, la naftalina si nitrifica, diviene più pesante e cade al fondo. Se decanto il liquido acido, si versa la nitronaftalina già formata, entro tartara, con la agita mentre si raffredda, affine di averla suddivisa nell'atto in cui diventa solida. Si lava poscia con acqua in abbondanza, affine di togliere l'acido adheriente, si fa fondere in ossia in pastore e si sottopone a forte spremitura per separarne una sostanza oliosa e rossigna. La fecciaia che rimane dalla spremitura è di color giallo e può considerarsi come nitronaftalina quasi pura, e quale conviene per le successive operazioni concernenti a preparare la materia colorante. La nitronaftalina si forma anche a freddo, prendendo 1 p. di naftalina e 6 p. di acido nitrico concentrato, della densità, cioè, di 1,38, ma-

scaldando tutto insieme ed agitando di tempo in tempo. A capo di otto giorni la reazione è al termine, senza che si ingenerino colla antracnafitalina quelli altri residui che si producono quando si procede a caldo. Può ottenersi anche più rapidamente mescolando la naftalina con una mescolanza di un volume di acido solforico a 66° e di 5 a 6 volumi di acido nitrico del commercio.

Derivati acidi della antracnafitalina. — Uno di questi derivati è l'acido *antrachinofitalico* di Buchard e Gerhardt, detto anche *giallo francese* ed *acido crysazico*. Per prepararlo si prendono 100 p. di antracnafitalina, 75 p. di potassa caustica sciolta in piccola quantità d'acqua e 250 p. di calce viva. In altra ricetta sono indicate 1 p. di antracnafitalina, 1 p. di potassa caustica e 2 p. di calce estinta.

La mescolanza è in forma di una massa polverosa, che si deve scaldare, entro storta tubulata, a 140° in bagno d'olio facendovi passare una corrente lentissima di ossigeno o di aria atmosferica. A termine di 10 a 12 ore l'ossidazione è compiuta e l'acido giallo è formato. Si lascia con acqua, si satura con un acido la sabbiamma e si ne precipita la materia colorante la quale può cristallizzare in aghetti, che sono fusibili a 160° e non volatili.

Quest'acido giallo è solubile negli alcali formando sali di colore vivissimo, che per doppia decomposizione coi sali metallici danno origine a varie lacche colorate: una di giallo arancio col cromato di piombo, ed altra di un bel rosso col cromato di argento.

Tinge la seta e la lana in giallo d'oro, che pur troppo non ha solidità, perchè si altera facilmente per l'azione degli acidi.

Quando si prende l'acido giallo ora descritto e si mescola con nuova quantità di potassa caustica e di calce estinta, scaldando fra 200 e 250°, se ne ha un colore rosso atto a tingere la seta e la lana, e di cui non sappiamo più nemmeno.

Un altro *giallo di antracnafitalina* fu preparato da Knab, prendendo una parte di naftalina e facendola bollire per qualche tempo con 5 p. in peso di acido nitrico a 40° B. diluito con doppio peso di acqua.

Il prodotto così ottenuto si fa bollire di nuovo per un ora in acqua che contenga il 5 per 100 di ammoniaca, formando con colorazione gialla, dando gli acidi precipitano una materia colorante poco solubile nell'acqua e che tinge la seta e la lana in un giallo d'oro, di bel lustro e resistente alla luce.

Naftalammina. — Alcuni dicono che derivi per riduzione dalla antracnafitalina e che si prepara o col processo di Béchamp Pédrion o con quello di Roussin. A norma del primo processo, si prendono 3 p. di antracnafitalina, e si fanno fondere in una grande capsula di porcellana, per indi mescolarvi 2 p. di limatura di ferro pura e molto attenuata. Se taglio del ferro è sottile, vi si aggiungono 2 p. di acido acetico concentrato del commercio, e quando la reazione (che è vivacissima se calmò, si si versa una parte o metà di calce viva e si distilla entro una storta.

Schutzenberger e Willm la vengono nel modo seguente: mescolavano in vasi di terra e di ghisa la antracnafitalina colla limatura e l'acido acetico, scaldavano e quando la antracnafitalina si fece aversene reazione vivacissima distillavano poscia la materia in bagno di sabbia a temperatura superiore a 300°. Ne ottennero un liquido formato di due strati, uno acquoso e con acido acetico libero, altro oleoso, composto principalmente di naftalammina impura, mista con un altro alcaloide, cui diedero nome di *fenilammina*. Purificando la naftalammina grezza, e distillandola in corrente d'idrogeno, l'ebbero in forma di una massa cristallina, in aghetti bianchi, altrabilissimi all'aria.

Roussin preparò la naftalammina versando 6 p. di acido cloridrico del commercio ed 1 p. di antracnafitalina entro pallone in modo che il liquido non occupasse che una metà del recipiente, indi vi aggiunse tanto di stagno granolato che giungesse fino alla superficie della mescolanza, e scaldò in bagno maria agitando di tempo in tempo. A termine di parecchie ustanze si svolse una reazione gagliarda, la antracnafitalina si sciolse e il liquido diventò limpido e bruno. Lo decantò entro tartrato di prendere e lo diluì con acqua in metà di volume, con che per raffreddamento si rapprese in massa cristallizzando il cloridrato di naftalammina. Posto a sgocciolare su tela forte la materia e la spremette gagliardamente, dopo la fece sciogliere e precipitare nell'acqua bollente, e ne precipitò lo stagno con aggiungervi solfuro di sodio. Filtrò e calò il liquido per carta bagnata, con che ne separò una materia biancoccia, il filtrato cristallizzando depose il cloridrato di naftalammina, che sgocciolò, compresse e seccò in stufa a 100°.

Dall'acqua madre estratta dalla naftalammina, e dal cloridrato secco, mista con calce viva, ottenne la naftalammina pura.

È una base cristallizzata in aghi incolori a temperatura ordinaria, che si fonde a 50° si sublima a bianco calore in lunghi aghi e bolle senza scomposizione a 300°. Forma sugli acidi dei sali cristallizzabili, che si trovano al rosso vivo in contatto dell'aria.

La naftalammina coi diversi reagenti fornisce delle materie coloranti per sandammino come fu primamente osservato da Lugo Schiff. Trattandone il cloridrato coll'acido solforico concentrato contenente un poco d'acido nitrico, ovvero di acqua regia, si ne ingenera una materia di colore *rosso-marrone*, che non fu esaminata più a profondo.

Roussin ottenne un colore *rosso-cremisi* scaldando il cloridrato di naftalammina grezzo, contenente, cioè, del cloruro di stagno, a temperatura di 230 a 250°

in bagno d'olio. La gran parte del cloruro si sublima, ma rimane nella storta una massa nera e splendente, che ridotta in polvere fina, lavata più volte con acqua bollente per togliere le parti solubili, e poscia trattata con alcole bollente, produce una soluzione rossa, che è intensissima, con che si possono tingere le stoffe di un colore inalterabile alla luce, agli acidi ed agli alcali, ma che pur troppo non possiede il nostro e la purezza del rosso vivo di anilina.

Rolle ebbe una materia verde facendo reagire insieme la bromoanilina C[illegible] colla fucsina, e sciogliendo il prodotto nell'alcole. Il sol fatto alcoolico ne ricevette il carattere di sembrare opalino. Quando è secco ha splendore metallico e il verde delle cantaridi, possiede forza colorante straordinaria, passa all'arancio coll'acido cloridrico ed al verde con acido acetico. Lo acqua ne precipita la soluzione alcoolica, e la pone a la colorazione.

La fucsina e la nafilammina scaldate insieme danno un arancio analogo al viola ora descritto.

Chavel riuscì ad una bella sostanza rossa preparandola come segue. Cominciò dal trasformare la nafilammina in nitronafilina, adoperando l'acido nitrico della densità di 1.33, e ridusse la nitronafilina in nafilammina, facendovi reagire il ferro e l'acido nitrico, e lo ridusse a l'acido cloridrico. Distillando si appresa il prodotto della reazione, ne ottenne dapprima la nafilammina, e spingendo più alta la temperatura, un altro alcaloide, che bolle circa a 1000, rimane liquido fino al disopra di 15°, e si rapprende con consistenza butirracea a detto grado. Tenne separata i due alcaloidi, il secondo de' quali non è forse altro che la Rosaniline di Schützenberger e Willm.

Prese una data quantità del secondo alcaloide e la mescolò colla metà in peso di nitrato di mercurio secco e ridotto a 120°. La reazione del nitrato di mercurio si può adoperare di nitrato od il cloruro. Allorchè la massa si fu composta si aggiunse della nafilammina in quantità eguale a quella della prima base, e scaldò ancora per un quarto d'ora. La materia colorante formatasi fu estratta col mezzo dell'acqua bollente ed acidulata, e indi precipitata con aggiungervi del sale marino. Questa materia colorante sarebbe più solubile della fucsina e riuscirebbe più bella nei rossi chiari.

Schaurer Kestner a Thann, e Durand dell'officina di Chavel a Basile prepararono un rosso chiaro di nafilammina che scambiasi col giallo di Martius con il perlino più usuale di tutte colore industriale (1). Sembra che si ottenga col rosso impuro di nafilammina, già trovato da più anni, e di cui si dice a pag. 65 facendo agire su di esso la nafilammina in ebullizione. Hofmann che assume di esaminarlo chiama amorfo, sulla che, mentre fornisce de' tinte scarsche, non corrisponde accortamente quando si tratti di tinte più intense. Forse quello di Chavel descritto precedentemente è un'è una varietà.

Il preparato di Schaurer Kestner è una polvere di un bruno nero, cristallizzata imperfettamente, solubile in rosso cupo nella cosa bollente, d'onde assai poco si deposita durante il raffreddamento. Sospendendo si ha in cristalli verdi e di splendore metallico, poco solubili nell'acqua fredda, copiosamente nella calda e nella nell'etere, costituiscono del cloridrato di una base particolare, da cui l'acido nitrico svolge con acido solfidrico. La soluzione di nitrato con molto alcole si dimostra notevolmente fluorescente, resiste all'ammoniaca ed alla soda caustica, perfino a bollitura, senza scomporsi.

Dalle indagini di Hofmann parrebbe che il rosso di nafilammina dei sig. Chavel-Schaurer-Kestner di Perkin e Church, che si ottiene tra l'acido nitroso e la nafilammina, fatta reagire colla nafilammina con sviluppo contemporaneo di ammoniaca.

Perkin ebbe una materia rossa ed una giallo operando con due equivalenti di un sale di nafilammina, un equivalente di nitrito acidulo, meglio nitrito di soda, ed un equivalente di soda caustica. La materia rossa sarebbe insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcole, e tingerebbe in arancio.

La soda di nafilammina fu pure ottenuta da Wahlen con una parte di nafilammina ed un terzo di parte in peso di ossido di mercurio, scaldando a bagno-maria. A termine di alcuni secondi la materia è bruna, in un minuto è nera. Si toglie dal fuoco, si tratta cogli alcoolici del catrame per togliergli la nafilammina eccedente, poi si scioglie e nell'alcole e nello spirito di legno, in questo trasparente un magnifico viola, con che si possono tingere i tessuti. È un colore poco solido, che si altera in contatto degli alcali e stanno all'aria.

Carey Lea ottenne un altra materia colorante, mutabile secondo i casi dal rosso di sangue al rosso vivo, al cremisi, al viola-porpora ed all'azzurro violaceo, con il nome di cianofina. Ridusse la nitronafilina colla limatura di ferro e l'acido acetico entro a certa forma di refrigerante bene raffreddato. Ne ebbe un liquido rosso pallido che però si rischiarò coll'aggiunta di un acido minerale, e che scaldato in bagno di sabbia, dopo l'aggiunta di acido solforico diluito, si fece sempre più rosso e si convertì in azzurro o porpora intenso. A termine di un certo tempo si depose una materia cristallina nerastra che fu separata per filtrazione, e scaldata di nuovo il liquido filtrato ne produsse una nuova quantità. Raccolta sul filtro è in aghetti di riflesso verde dorato splendidissimo, si scioglie nell'alcole in rosso di sangue intenso, aggiungendo tenue proporzione di acido sol-

(1) Vedi Tavola III n° 22.

force alla soluzione alcoolica, il colore volge gradatamente al rosso vivo, al cremisi, al porpora ed all'azzurro violaceo.

Schonert-Kestner e Richard ebbero materie poco e meno rosse, poco e meno azzurrate facendo agire la naftalammina con alcuni ossidanti.

Prendendo una mescolanza di 8 a 10 p. di naftalammina e di 3 a 4 p. di percloruro di stagno anidro, e mantenendo la bollitura per qualche minuto, si conseguirono una materia fortemente colorata, la quale divenne solida col raffreddarsi. Trattandola coll'acqua bollente alcoolizzata, si rimase indisciolta una resina bruna, mentre si sciolse una sostanza rossa, che poi precipitarono in stato di pasta, aggiungendo al liquido un poco di carbonato di soda o di sale da cucina.

La sostanza quando è ridisciolta nell'acqua bollente tinge in viola-rosso la lana e la seta.

Se si fa agire dell'acido nitrico, avente la densità di 1 a 1,3, 1 a 10 parti naftalammina, e si scalda a bagno maria, si forma un bel colore azzurro che stanco in gran parte nel raffreddarsi; ma se la mescolanza fu scaldata da 140 a 150°, si rimane una materia pastosa da cui l'acqua bollente discioglie con un poco d'acido acetico, estrae una sostanza rossastra, e lascia indisciolto un corpo bruno e resinoso. Filtrando il liquido ed aggiungendovi sale marino, si precipita una materia bocciona e violacea solubile nell'alcole e nell'acido acetico, distruggibile dagli alcali concentrati.

Quando sia sciolta nell'acqua mescolata con acido acetico può tingere la seta e la lana, come il viola prodotto colla naftalammina o il percloruro di stagno.

La formazione di questo colore è più facile facendo reagire nel bagno maria il nitrato di mercurio sulla naftalammina. La trasformazione è compiuta a termine di qualche minuto, e se ne ha del metallo ridotto ed una massa nera, che rende la materia colorante all'acqua alcoolizzata ed all'acido acetico bollente.

Eccedendo colla naftalammina nella preparazione del colore, e facendo bollire con essa il colore già ottenuto, se ne hanno dei toni più violacei e più cadenti nell'azzurro.

Graciet gagliardi non distruggono i rossi e i viola di naftalammina, i quali si sciolgono perciò nell'acido solforico concentrato, che tingono di verde smeraldo, e dinnanzi l'acqua si precipita rinascente. Il viola d'anilina ne sarebbe mutato, ed i rossi di rosanilina ne sarebbero resi lilla.

Martius preparò una bellissima materia gialla dalla naftalammina, prendendo una soluzione acida e diluita di cloridrato di naftalammina ed aggiungendovi una soluzione debole di nitrito di potassa, finchè l'aggiunta dell'acido determini nel liquido la formazione di un precipitato rosso. Dopochè la trasformazione della naftalina fu compiuta, e perciò rimase trasformato in diazoammidonaftalo (che è il detto precipitato rosso) si sopraversa una quantità sovverchia di acido nitrico, e si scalda fino a bollitura. Sprigionasi dell'azoto e si ingenera un nuovo prodotto, il naftalo $C^{20}H^{10}O$, il quale in stato nascente trasformasi immediatamente in dinitronaftalo per opera dello stesso acido nitrico, che tosto sale a galleggiare in forma di una massa spugnosa e cristallina. Vuol essere purificato, trattandolo coll'ammoniaca diluita, colla quale forma un sale solubile nell'acqua calda. Si filtra la soluzione quando è bollente e si aggiunge del sale ammoniaco filtrato, con che si depone il dinitronaftalo d'ammoniaca coll'aspetto di un bel precipitato arancio, ridisciolubile nell'acqua bollente. Il dinitronaftalo cristallizza pel raffreddamento in aghetti lucenti.

Il dinitronaftalo quando non è saldificato, è quasi insolubile nell'acqua bollente, e poco solubile nell'alcole, nell'etere e nella benzina. Possiede a sufficienza le qualità di acido per decomporre con facilità i carbonati.

Martius afferma che il dinitronaftalo è una delle materie coloranti gialle più belle e più solide che si conoscano, e possiede un potere colorante intensissimo. Per la tintura si prepara in stato di dinitronaftalato di soda, ovvero di calce, e basta 1 chilogr. di una di tali combinazioni per tingere vivamente di giallo 200 chilogr. di lana. Si fissa sulle fibre animali senza uopo di mordente, con tinte variabili dal cedrino al giallo d'oro, svelti cadenze nel verdognolo e diversissimi dai colori dell'acido picrico.

Ballo preparò per altro modo il dinitronaftalo di Martius. Si valse di naftalammina che aveva da lungo tempo, e fattasi bruna, facendovi agire sopra l'acido nitrico della densità di 1,35 fino ad avere una materia cupa, quasi nera, da cui tolse l'acido superfluo, bollendola coll'acqua e poi coll'alcole. Dagli estratti acquosi del prodotto raccolse il dinitronaftalo nero, che, triturandolo, si ridusse in polvere rosso-bruna, poco solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere.

Hlasiwetz, facendo agire la soluzione alcoolica del binitronaftalo col cianuro di potassio, ebbe un colore rosso intenso, forse derivante da un composto analogo all'acido metapurpurico, che si forma tra il detto cianuro ed il binitronaftalo.

Naftalammina — È un derivato per ossidazione della naftalina, che fu scoperta da Perkin, e che si prepara facendo agire un ossidante, come il percloruro di ferro, il cloruro d'oro, il nitrato d'argento, il bicromato e il permanganato di potassa, sopra uno dei sali di naftalammina. Formasi per la reazione un precipitato azzurro bellissimo, il quale passa lentamente al porpora, e che si raccoglie su feltro, si lava ben bene con acqua e si fa seccare.

Quando si prende una soluzione acquosa ed alquanto acidulata di cloridrato di naftilammina e si fiocca reagire col percloruro di ferro si ha una naftilammina amorfa di un porpora cupo, somigliante all'orcina.

La naftilammina di Piria è insolubile nell'acqua e negli alcali caustici, poco solubile nell'alcole, facilmente ed in porpora intenso nell'etere, con un bel colore azzurro nell'acido solforico concentrato e livido, con bel colore di viola nell'acido acetico, d'onde è riprecipitata da quasi tutti gli acidi, meno il tartarico, come pure dagli alcali e dai sali alcalino terrosi e metallici. Sopp. osserva che seggiace a riduzione per opera degli agenti di sostanze e sali ne riduce il zinco. Può tingere la seta e il cotone, ed anche può servire per la stampa delle tele, se non che i colori da essa prodotti passeggono poco vivacità per cui, al dire di Perkin, non è per ora una sostanza industriale.

Dinaftilammina — Allorquando si tratta il giallo francese col metodo eseguito da Burkard e Geigy (vedi pag. 66) con talcoo degli agenti riduttori può giungersi ad ottenere la formazione di un altro derivato della naftilammina, a cui fu dato il nome di dinaftilammina. È una base debole, che non può rimanere in istato libero senza colorarsi rapidamente, che negli alcali in eccedenza diventa di un nero verdognolo, che scaldata con potassa caustica in eccesso si scioglie in verde intenso sviluppando ammoniaca e la soluzione precipita in rosso viola cogli acidi. Si combina cogli acidi forti e forma dei sali cristallini che si colorano all'aria; in istato di cloridrato reagisce con nitrosodimetilanilina spigionando dell'azoto e formando dei cristalli neri.

Nitrosonaftilina — Il cloridrato di naftilammina mescolato col nitrito di potassa ingrossa rapidamente un precipitato rosso bruno, il quale, lavato, macerato e secco nell'alcole, si depone dalla soluzione alcoolica in polvere cristallina di un rosso cupo, con riflessi di un verde metallico e somigliante della murexide. Tale corpo è la nitrosonaftilina. È insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti, solubile nell'alcole e nella benzina. È destruita dall'acido nitrico e dal cloruro stannoso, acquista un porpora azzurrognolo dall'acido solforico fumante, non alterato dagli alcali.

La nitrosina alcoolica è di un bel rosso arancione che gli acidi fan volgere ad un viola magnifico, e gli alcali ritornano al colore di prima. L'acqua la precipita dalla soluzione alcoolica in fiocchi di colore scarlatto. Dalla soluzione alcoolica si può tingere a lana ed il cotone in arancione con un bagno acidulato dall'acido solforico si può tingere la seta in bellissimo viola, ma che pur troppo è di pochissima resistenza bastando l'acqua sola per convertirla in rosso bruno.

La nitrosonaftilina fu scoperta dapprima da Perkin e Church cinque anni dopo fu studiata nuovamente da Roussin senza che questi avesse cognizione della scoperta precedente.

Roussin applicò alla tintoria l'azione della fibra tessile col mezzo di due bagni appropriati. Dapprima immerse delle matasse di seta o di lana in soluzione di cloridrato di naftilammina scaldata a 50°, e dopo averle tolte le portò in soluzione diluita e fredda di nitrito di potassa. Lavate con acqua semplice le matasse tinte e poi passate in acqua alcalina, si ebbe di grado di vario tono, dal giallo aurora al rosso marrone cupo, secondo il grado di concentrazione e di acidità dei liquidi. Roussin afferma che i colori ottenuti sono insuperabili dalla luce dagli ipocloriti dall'acido solforoso dalle soluzioni alcaline e dagli acidi diluiti. Solamente gli acidi concentrati e bollenti fanno volgere al viola, ma l'acqua è sufficiente per togliere il mutamento di tinta.

Allorquando scaldando una miscelanza di 11 p. di nitrosonaftilina, 10 parti di naftilammina, 30 a 40 p. di protocloruro di stagno ed uguali quantità di acido cloridrico, sarebbe riuscito a preparare il heterotinmento di rosanilina, il quale, trattato coll'acido cloridrico e indi col monosolfuro di sodio, sarebbesi convertito in cloridrato di rosaniline atto a tingere la seta e la lana in colore *giallo d'oro*. Il qual risultato arrebbe potuto raggiungere con resa date tra 150 a 200 i tre primi ingredienti mentre cotesto acido cloridrico.

Nafilamina — Schultzenberger e Willm osservarono che nella reazione tra il cloridrato di naftilammina e il nitrito di potassa oltre una materia di rosso arancio che si può estrarre coll'alcole e coll'etere, rimane un residuo molto voluminoso, nero e di natura ulmica non contenente azoto, insolubile in tutti i solventi compresi gli acidi e gli alcali, meno l'acido solforico concentrato che lo scioglie in un azzurro indaco rosso senza guastarlo dacchè l'acqua lo riprecipita inalterato. Gli dettero il nome di nafilamina.

Può ottenersi anche direttamente con tessuti, operando con bagni preparati, ma le tinte che se ne hanno non riescono belle, ed il processo di fissamento è comodo talmente da essere convenuto l'applicazione industriale.

Color giallo per l'azione del solfuro di carbonio sulla naftilammina — Lugo Schall, avendo fatto reagire il solfuro di carbonio colla naftilammina, ne ottenne un corpo al quale diede il nome di *solfo naftilcarbonamide*, che si scioglie in verde cupo nell'acido solforico. Tale colorazione, quando sia diluita con acqua e neutralizzata con un alcali, depone in grossi fiocchi una materia colorante di un giallo intenso.

Nitronaftilina — Si prepara in maniere diverse. Il processo di Roussin consiste nel collocare

sotto cappa di camino, che tiri bene, una capsula di porcellana, versarvi da tre a quattro parti d'acido nitrico mono-idrato e farvi cadere a poco a poco sempre agitando una parte di naftalina. Succede reazione viva e quattro a liquido si scalda di troppo, sprigiona dei vapori rutilanti che giova evitare. Nel raffreddare si rappiglia in massa cristallina, che si divide, si sgocciola, si lava per togliere tutto l'acido e si secca nella stufa: il prodotto è quasi puro.

Con una mescolanza di acido nitrico comune e di acido solforico concentrato si ottiene similmente l'intrato.

Persoz la preparò mescolando due equivalenti di acido nitrico concentrato con acido solforico in eccesso, e v'aggiunse un equivalente di naftalina, poi scaldò. Mulopp fece notare che devono formarsi contemporaneamente alla naftalina degli acidi solfonaftilici.

Trost cominciò dal trasformare la naftalina in nitronaftalina comune, trattandola coll'acido nitrico comune, mescolato col fumante in modo da segnare 44° di Baumé. Operò entro recipiente mantenuto freddo, ed raccolta la nitronaftalina cristallizzata, e fatta sgocciolare, la pose a reagire coll'acido nitrico concentratissimo (50° B) ed in vaso sempre freddo. Vi aggiunse come la calce viva ne l'acqua, e si rappiglia in una massa cristallina untuosa di un giallo pallido e che riuscì formata di binitronaftalina pura, quando si giunse ad impedire qualsivoglia innalzamento di temperatura.

L'acido nitrico a 50° dev'essere preparato a bella posta, poichè quello di commercio, che non è che a 48°, non produrrebbe l'effetto voluto.

Dalla binitronaftalina non si ottengono direttamente materie coloranti se precedentemente non è stata trasformata in taluno de' suoi derivati, tranne di un solo caso che riferiamo.

Dalla nitronaftalina (3 parti), fatta agire con due parti di naftammina, 25 a 30 parti di protocloruro di stagno e 25 a 30 parti di acido cloridrico, Alfrano avrebbe ottenuto il tricloroestanato di leucanilina, il quale, trattato dapprima coll'acido cloridrico, indi col mezzo fare di soda, sarebbe trasformato in *cloridrato di leucanilina*, d'onde poi con un ossidante, quale il bicromato di potassa, sarebbe derivato il cloridrato di rosanilina.

Azonaftilammina — Alfrano l'avrebbe preparata, per conseguire delle materie coloranti, col processo seguente.

Scaldò a 100° ed a fuoco blando entro un'ampia capsula

Binitronaftalina .	p.	1
Protocloruro di stagno	»	6 a 8
Acido cloridrico . .	»	6 a 8

Si formò il bicloroestanato d'azonaftilammina, che fece precipitare nel liquido con aggiungervi una soluzione satura di sale marino. Trattando il precipitato con latte di calce se ne separò l'azonaftilammina, la quale è poco solubile nell'acqua fredda, molto nella bollente, nell'alcole e nell'etere. Si colora prontamente all'aria in rosso bruno, indi più rapidamente.

Trattato il bicloroestanato di azonaftilammina in soluzione bollente col clorato di potassa, Alfrano ne ritrasse una materia nera in forma di una polvere impalpabile insolubile in tutti i solventi e forse applicabile alla tintura ed alla stampa delle tele.

Il cloruro mentovato avrebbe pure ottenuto un rosso scarlatto dall'azonaftilammina, scaldando insieme tra 165 e 170°:

Bicloridrato d'azonaftilammina .	p.	3
Naftammina	»	2
Protocloruro di stagno . .	»	2 a 4

Stando a le di lui affermazioni, tale colore non sarebbe che cloridrato di rosanilina, ingeneratosi dalla reazione tra gl'ingredienti nominati, ma si dubita da chimici che abbia preso qualche sbaglio.

Per modo di storia, si crede ancora, che Alfrano avrebbe preparato il tricloroestanato di rosanilina, trasformabile in cloridrato, calle scaldare 4 parti di bicloroestanato di azonaftilammina e 3 parti di cloroestanato di naftilammina, ed anche col tenere in cannello chiuso da 165 a 170° una mescolanza di 11 parti di azonaftilammina con 10 parti di naftilammina.

Nitronaftilammina — Scoperta dapprima da Laurent, fu poi esaminata da Wood ed Hofmann. Si fa passare per 2 a 3 ore una corrente di acido solfidrico entro una soluzione di binitronaftalina nell'alcole ammoniacale bollente e concentrato. La più parte dell'alcole distilla, si acidifica il residuo con acido solforico diluito, si scalda il liquido fino a bollitura, si filtra bollente, e il filtrato depone un solfato giallo bruno purificabile con replicate cristallizzazioni dall'acqua bollente. Ripreso coll'ammoniaca il solfato cristallizzato e sciolto, se ne ha la nitronaftilammina libera, di bel rosso carmino, che si lava con acqua fredda e si purifica facendola cristallizzare dall'alcole diluito.

La soluzione alcoolica ha colore arancione con lieve tinta bruna e sebbene poco solubile nell'acqua, nondimeno in bagno acquoso tinge la seta in colore più vivo a quello dell'orcello.

Perkin negli assaggi che fece colla nitronaftilammina non ne ottenne risultati soddisfacenti.

Riduzione della binitronaftalina con polisolfuri alcalini — Trost ebbe un'erba solubile nell'alcole e che può tingere senza mordenti, facendo reagire insieme 100 parti di binitronaftalina con 100 parti di solfidrato di solfuro di soda, e 150 parti di solfidrato di solfuro di potassa; e per tale reazione

occorre che il solfoleato alcalino non contenga ipocolfito, dacchè la materia colorante sarebbe distrutta a poco a poco, come lo osservato da Tichborne.

Questo vuoto può essere sbloccato in parecchi modi, aggiungendo una certa quantità d'acqua alla soluzione di essa. Se ne ha un precipitato, il quale in contatto dell'alcole o freddo o caldo lascia dissciogliere una materia rossa, mentre l'azzurra rimane indisciolta e si raccoglie al fondo col tempo.

Riduzione della bontronafthina col mezzo dei protosali di stagno e di ferro. — Roussin osservò che i protosali di stagno unitamente agli acidi cloridrico agiscono sulla bontronafthina in più ore a freddo, in breve a caldo, poichè in bagno maria, quando la temperatura giunga a 80°, l'operazione è compiuta. Si getta il liquido in feltro e si lava bene il precipitato che risulta di una polvere azzurro violacea, solubile facilmente nell'alcole, nello spirito di legno e nel solfuro di carbonio, nelle quali soluzioni tinge di viole ricchissimo le stoffe, e la tinta resiste all'acqua, alle soluzioni alcaline ed acide e non si altera alla luce.

Tichborne trovò che i protosali di ferro danno reazione come quelli di stagno.

Riduzione della bontronafthina col mezzo del cianuro di potassio. — Una soluzione concentrata e bollente di cianuro di potassio conservò puro il Roussin agisce vivamente sulla bontronafthina, e il liquido diverse di un rosso bruno. Terminata la reazione, si stemperà la materia nell'acqua, si getta in feltro e si lava la polvere fino a lavacro incolore. Questo colore è solubile nell'acqua bollente e nell'alcole in azzurro cupo, e la soluzione tingeva le stoffe.

Con altre materie riduttrici si hanno dalla bontronafthina dei colori ora rossi, ora viola ed ora azzurri.

Ossidazione della bontronafthina col mezzo dell'acido solforico. — Roussin, scaldando a 200° una soluzione di bontronafthina di poco e di acido solforico concentrato, ebbe una materia rossa non azzurra, la quale somigliando per certi caratteri all'alizarina, la detta *alizarina artificiale*, poscia *alizarina* ed in fine *naftazarina*. Il terzo nome è da conservare di preferenza agli altri, per discernerla dalla vera alizarina artificiale, che fu, non ha guari, preparata coll'antracene.

Per preparare questa materia colorante si mettono la bontronafthina e l'acido solforico concentrato in ampia capsula di porcellana che si scalda fino a 200° in bagno di sabbia. A tal grado la bontronafthina è sciolta per intero nell'acido, ed in allora vi si aggiunge dalla poca granulata, avvenne sprigionamento d'acido solforoso, e dopo mezz'ora l'operazione è finita. Fu d'uopo procedere con cautela quando gli ingredienti sono in gran copia, poichè si ha temere che la reazione riesca troppo viva e si abbia perdita di prodotto.

Si diluisce il liquido con 8 a 10 volumi di acqua e si fa bollire per alcuni minuti, poi si versa in feltro, il liquido, che è di un rosso vivo, deve essere raffreddato la naftazarina col mezzo di una gelatina rosa, tuttavia si trova al fondo e si lascia mostrare, che vista sotto il microscopio, appaiono composti di aghetti bianchi.

L'acqua madre rimane colorantissima di rosso, e contiene molta naftazarina per cui, saturata che sia e diluita con acqua, può fornire bagno di tintura. Contiene una quantità notevole di solfato di manganese. Sul feltro rimane della naftazarina indisciolta, che si tratta con soluzione di un alcali caustico o carbonato, e si precipita con gli acidi.

Alla stessa si possono sottomettere le stagne, il nichel, il ferro, il carbone, ecc., insomma tutte quelle sostanze che reagiscono ad alta temperatura sull'acido solforico e lo trasformano in acido solforoso.

La naftazarina è poco solubile nell'acqua fredda, meglio nell'acqua bollente, con facilità nell'alcole e nell'etere. Scaldandola fra 215 e 230° essa si sublima in vapore giallo che si condensa in aghetti [illegible] di un rosso molto cupo. Non è intaccata dagli acidi [illegible] e solforico concentrato, in [illegible] reagisce con il carbonato in parte a [illegible] e la precipitano in fiocchi [illegible]. Trattata con vari reagenti dà lacche di [illegible], coll'acido [illegible] in piccola quantità e [illegible] è diluito non produce alterazione, con quantità maggiore volge all'arancio [illegible] al giallo e infine si scolora.

Tichborne modificò alquanto il modo di preparazione della naftazarina. Scaldò da solo l'acido solforico a 200°, poi vi sciolse la bontronafthina. Avvenuta la soluzione, tolse il fuoco dal bagno di sabbia ed aggiunse lo zinco in polvere e limatura fino a poco a poco e sempre agitando. La mescolanza si mantiene a 200° per calore che si sviluppa nella reazione. Riprese la materia con acqua bollente [illegible], quando fino ad esaurirla di tutta la materia colorante e saturò il filtrato mediante colla soda. Si ebbe un precipitato che dopo parecchia ebullizione fu trattato colle sporte di legno bollente per migliorare la naftazarina.

Perrou e Martel operarono sulla bontronafthina ed il solo acido solforico scaldando a 300° all'incirca. La soluzione gialla da principio, passa al rosso cinabrio, poscia al rosso bruno, e in allora si svolge un poco di acido solforoso. Seguitando a scaldare se ne prende una goccia di tempo in tempo e si fa cadere nell'acqua, quando in questa dissciogliesi il precipitato che si forma è di un viola cupo, l'operazione è terminata. Si toglie la materia dal fuoco, si lascia raffreddare, si diluisce con acqua e si scalda a bagno-

tura, si filtra il liquido bollente che poi depone in fiocchi una parte della materia colorante. L'acqua madre saturata con un alcali e in ultimo col carbonato calcare passa al rosso violaceo e tinge di viola la seta ed il cotone mordanzato.

Ciò che rimane sul feltro non disciolto dall'acqua, trattato col solfuro di carbonio nel digestore di Payen (fig. 1, pag. 17) fornisce nuova quantità di naftaminina in soluzione. Si preferisce il solfuro di carbonio all'alcole ed alla spirito di legno, quantunque solvente meno efficace, perchè estrae dal precipitato la sola materia colorante.

Azione del solfito di ammoniaca con ammoniaca libera sulla benzonaftalina. — Carey-Lea vide che la benzonaftalina sciolta nell'alcole ammoniacale e scaldata con una soluzione di solfite d'ammoniaca passa dal colore cremisi, che acquista col primo solvente, ad un rosa intenso, assai più vivo e brillante del cremisi primitivo.

Derivati solfonitronaftalici.

Dinitina. — W. L. Scott prese 100 parti di acido solforico della densità di 1,75 almeno, che scaldò a circa 180° entro vase di arenaria, di porcellana e di platino, aggiungendo poscia da 2 a 4 parti di benzonaftalina, e indi sovrapostavi la soluzione a poco a poco piccole quantità di naftalina e di acido solfonitrico, ed in ultimo immerse nel liquido ancora di nuovo oppure vi gorgogliò una corrente di gas acido solforoso. Assaggiando il liquido colla stillatore qualche goccia nell'acqua, quando vide formarsi un colore rosso intenso, tolse la materia dal fuoco e la pose a raffreddare. Dilatò in seguito con acqua, neutralizzò con alcali l'acido libero, e fece bollire per brevi istanti sotto pressione. Il liquido nel raffreddare depose una tenue proporzione di materia colorante, aggiungendovi dell'alcole, della benzina, delle soluzioni alcaliziate, ed una soluzione d'allume, ottenne precipitata tutta la parte disciolta.

La materia colorante preparata per tal modo ebbe nome di *dinitina*, atta a tingere di rosso su un tono diverso, secondo i mordenti, la seta, la lana ed il cotone.

Per avere un rosso scarlatto fece reagire l'acido nitrico sulla dinitina, e trattò il residuo della reazione con alcali ammoniacale.

Kopp propose di esaminare se gli acidi solfonitrici che si ingenerano tra la naftalina e l'acido solforico concentrato, scaldati colle nitronaftaline, ad alta temperatura, non diano origine a materie coloranti artificiali.

Acido cloronaftalico. — È un derivato della naftalina, da cui si possono ottenere materie coloranti *gialle* ed *azzurre*, e che si forma per sostituzione dei cloruri di naftalina.

Per estrarlo si prepara dapprima il cloruro di cloronaftalina mescolando coll'acido nitrico bollente il tetracloruro clorurato di naftalina, e sospendendo l'operazione al punto in cui la materia gialla che si forma rimane in istato di un olio denso. Aggiungendo a questo olio un poco di etere, si depongono dei cristalli di color giallo, che si lavano coll'etere, e si sciolgono per purificarli nell'alcole bollente.

Per ottenere previamente il tetracloruro clorurato si tratta la naftalina con una corrente di cloro, finchè sia trasformata in bicloruro, se ne ha un liquido denso a cui s'aggiunge dell'etere. Ne cristallizza del bicloruro solido. Si prende la parte liquida da cui il bicloruro solido si depose, se ne scaccia l'etere, e vi si fa passare una corrente di cloro per due o tre giorni scaldando lievemente. Si stempera il prodotto in un poco d'etere, e si pone a cristallizzare. I cristalli formatisi si mettono a sgocciolare e si purificano cristallizzandoli di nuovo nell'etere.

Il cloruro di cloronaftalina fatto bollire con una soluzione alcalina od acquosa di potassa produce un liquido rosso-cremisi di cloronaftalato potassico, donde gli acidi precipitano l'acido cloronaftalico in forma di una polvere cristallina di colore giallo pagliarino.

I fratelli Depouilly per preparare industrialmente il tetraclorurato clorato di naftalina, a freddo, sulla naftalina allisa di cloroforio. La reazione è sollecita e dà modo d'introdurre prontamente nella molecola della naftalina una quantità notevole di cloro, tanto da ottenere il tetracloruro in copia, con bicloruro insieme ed una tenuissima proporzione di protocloruro. Il tetracloruro si rassoda, ed i cloruri meno clorurati, rimanendo di consistenza oleosa, possono essere separati col mezzo della spremitura e dei dissolventi. Ne rimane una materia solida, formata di tetracloruro e di tetracloruro clorurato, che si deve trattare coll'acido nitrico a bagno maria. Per la lenta azione di questo acido si forma in gran copia il cloruro di cloronaftalina, il quale si trasformerebbe in acido naftalico qualora fosse più gagliardo. Frattanto, dei due tetracloruri, il primo è trasformato in acido ftalico, ed il secondo, per la medesima parte, in cloruro di cloronaftalina. Digerendo la massa coll'acqua bollente, se ne scioglie l'acido ftalico, il quale si fa cristallizzare e indi si converte in acido benzoico artificiale, come fu descritto nel precedente volume a pag. 135.

La parte che non fu disciolta dall'acqua si tratta con una soluzione acquosa d'un alcali caustico, con che il cloruro di cloronaftalina è trasformato in cloronaftalato alcalino solubile. Separando il liquido dal residuo e neutralizzandolo con un acido minerale, l'acido cloronaftalico si depone, ma non puro. A volerlo purificare si trasforma in sale sodico, cui si aggiunge una data quantità di allume, affine di pre-

riparate una materia colorante bruna che l'imbratta, si filtra e si fa deporre in cristalli di un giallo pagliarino, saturando la soda con un acido minerale.

Corpo cristallino volatile, sublimabile in begli aghetti di un giallo chiaro, poco solubile nell'acqua fredda, più nella bollente, solubile nell'alcole, nell'etere, nella benzina, nell'acido solforico concentrato senza alterarsi, negli acetati alcalini, con quali si decompone sprigionandone acido acetico. Si combina colle basi minerali ed organiche formando dei sali variamente colorati, i sali alcalini sono di un rosso cupo, e la soluzione di un rosso sanguigno, quello di calce in aghi di un giallo d'oro, quello di baryta è di un bell'arancio, quello d'allumina di un rosso di robbia cupo, quello di ferro di un bel nero vellutato, quello di rame di un bel rosso vivo, quello di piombo di color marrone, quello d'anilina di un bel rosso vivo, quello di rosaniline è verde e solubile in rosso cinegia.

I precipitati colorati dell'acido cloronaftalico colle basi metalliche formano lacche applicabili alla tintura, i suoi sali di base organica tingono il cotone a un bagno o per mezzo di stampa.

L'acido solo tinge la lana in rosso intenso senza uopo di mordente, unito col solfato d'indaco costituisce un bellissimo nero.

Perkin trovò che si può tingere la seta in *giallo d'oro* splendente e stabilissimo alla luce valendosi del cloronaftalato d'ammoniaca.

Koechlin produsse un colore azzurro coll'acido cloronaftalico in istato di sale sodico ed in soluzione alcalina. Fatta bollire cotesta lana in polvere impalpabile. A termine di 15 a 20 minuti di bollitura, incomincia la reazione e si svolge un colore giallo paglia. Decanta il liquido e gli aggiunge dell'ammoniaca, che lo converte in un bel verde rame di alcune ore. Neutralizzando con un acido se ne ha un precipitato in fiocchi bruni che si lava sul feltro, e che in istato secco ha l'aspetto di un verde a riflesso metallico. Può anche prepararsi colla lana e il cloronaftalato d'ammoniaca, ovvero colla lana e l'acido cloronaftalico, aggiungendo dell'ammoniaca quando la reazione è finita. Il prodotto verde è insolubile nell'acqua, solubile in rosso nell'anilina bollente, in verde nell'acido solforico concentrato, d'onde l'acqua lo separa in colore viola.

Si scioglie in viola nell'alcole, e diluendo con acqua passa all'azzurro, e aggiungendo un acido al rosso. La soluzione alcoolica dinota tinge in azzurro la seta, la lana e il cotone mordanzato coll'allumina, se nel bagno si aggiunge un acido, il colore passa al rosso. Sulla lana forma anche una tinta viola.

Acido percloronaftalico. — Per prepararlo si tratta colla potassa il cloruro percloronaftalico, che è una sostanza di aspetto resinoso e di color giallo, la quale si ottiene dall'azione protratta dell'acido nitrico sulla naftalina se è clorata. Si sciolga coll'etere la materia resinosa per separarne un prodotto nitroso, poi si fa sciogliere nel petrolio bollente, da cui si depone in pagliette di un giallo d'oro molto splendente. Questi cristalli, col mezzo della potassa, si trasformano in una sostanza cremosa da cui gli acidi separano un giallo l'acido percloronaftalico. Sgraziatamente torna ad un prezzo troppo elevato, perchè fino ad ora possa dirsi applicabile alla tintura.

Altri prodotti della naftalina. — Allorquando si tratta la naftalina con diversi ossidanti alla temperatura del bagno maria, adoperandovi una degli acidi cromico, nitrico, arsenico, od un permanganato metallico insieme ad una base, od in caso col un sale con acido ossidante, unito ad un acido libero gagliardo, si ha un prodotto di naftalina ossidata, che si lava per togliere l'acido ossidante e poi si bolle metodicamente con 10 a 15 volte il peso di soluzione di potassa o di soda che segni da 3 a 5 B. Ciò fatto, si lava di nuovo, finchè sia tolta l'alcalinità, e si ripete la reazione col reattivo ossidante. Si ridisciolga in un liquido alcalino e si precipita con un acido, il precipitato è a viola cupo, a rosso vivo, o giallo arancio, a norma della natura del reattivo ossidante adoperato nella prima operazione.

Colori dell'antracene, alizarina artificiale

L'antracene è uno degli idrocarburi solidi che si formano nella distillazione del bitumine, e che però si trovano tra i varii prodotti che compongono il catrame, ed acquistò in questi ultimi tempi un importanza straordinaria, dacchè Graeber e Liebermann giunsero col mezzo di esso ad ottenere l'alizarina artificiale.

Berthelot per preparare l'antracene si valse dei carburi solidi che si traggono dal catrame di bitumine, e che sono meno volatili della naftalina. Distillandoli si raccolse a parte ciò che passa tra 310° ed il punto di bollitura del mercurio, ed alquanto più oltre, poi ridistillò il prodotto, cessando di operare a ciò che ne la storta sarà una temperatura di 350°, in allora la materia che rimane come residuo non distillato consta principalmente di antracene. Si fa cristallizzare per quattro o cinque volte nell'olio leggero di bitumine, e poscia nell'alcole per una sola volta. Da ultimo si fa sublimare entro storta, tenuta ad un grado che sia superiore di poco al punto di fusione.

È un corpo di un bianco splendente, lamelloso, in tavole romboidali, spesso troncate ai due estremi, onde pigliano la forma esagonale. Se puro e modo assoluto, possiede fluorescenza viola. Si solidifica verso + 210°, e bolle quasi al calore in cui bolle il mercurio.

Può anche prepararsi decomponendo col calore il toluene, o coll'acqua il toluene clorato, o facendo reagire insieme lo stirolene colla benzina.

Col processo descritto la produzione dell'antracene sarebbe troppo costosa, e però non accettabile dall'industria. Graeff è riuscito di ottenerlo a prezzo migliore prendendo le ultime porzioni che passano nella distillazione del catrame, quando si ne preparano gli oli leggieri e gli oli pesanti (vedi BENZINA COMMERCIALE, vol. II, p. 100), e che risultano da idrocarburi solidi, impregnati d'idrocarburi liquidi. Gettò la materia sopra di una tela fitta, finchè fosse interamente sgocciolata della parte liquida, e vi occorsero parecchi giorni, indi la spremette tra due piastre calde, ritraendone un panello duro e secco. Dalla spremitura estrasse un olio denso che conteneva molto antracene solubilizzato, da cui fecero non si ha modo di estrarlo.

L'antracene rimasto dalla spremitura vuol essere purificato, operazione la quale è fastidiosa e che si opera sciogliendolo nell'olio leggiero di catrame, d'onde esso cristallizza nuovamente. Graeff osservò che si ha un antracene più puro allorquando si ritrae dai prodotti della distillazione del asfalto o della pece. Scaldando tutte pece molto entro una caldaia di ferro, e procedendo come si fa per la sublimazione del carbonato d'ammoniaca, si ottiene un sublimato d'antracene, mentre rimane un asfalto duro e fragile che è di spaccio difficile. Il calore non deve essere spinto troppo innanzi, poichè in tal caso si avrebbe del carbone come residuo, e l'antracene sarebbe imbrattato di crisene (*).

Graeber e Liebermann ritrassero artificialmente l'antracene dalla porporina e dall'alizarina dalla robbia scaldate colla polvere di zinco, e semplicemente colla stessa riduttrice dall'acido crisofanico e dall'aloina.

Circa alle proprietà dell'antracene rimandiamo il lettore a quanto ne fu esposto nel vol. 2° pag. 351 di questa Opera, e solo aggiungeremo il modo di preparazione del reattivo di Fritzsche, che fu recentemente reso noto dall'autore.

Tale reattivo prende nascimento da un idrocarburo $C^{14}H^{10}$, il quale, secondo esso, sarebbe un corpo speciale dell'antracene e a cui ha dato nome di *fotene*, mentre Berthelot lo crede non altro che antracene con qualche piccola differenza dall'antracene comune, derivante dal modo diverso di preparazione.

Si prendono 500 centim. c. di acido nitrico, della densità di 1,38 ad 1,40, e si diluisce con 2500 centim. c. d'acqua, si scalda a 90° si aggiungono 15 gr. dell'idrocarburo mentovato in polvere e si agita finchè sia trasformato in una materia fioccosa. A tal punto si spinge il scaldamento fino all'ebullizione, si fa bollire finchè si sprigionino vapori rutilanti, e, cessati questi, si filtra immediatamente. Il liquido filtrato depone un corpo giallo cupo, e filtrato di nuovo può servire più volte ad altre preparazioni. Sul filtro rimangono due materie, costituite principalmente di un prodotto ossidato e di un prodotto nitrato, l'ultimo dei quali è il reattivo che si vuole. Per separarli se ne scioglie a caldo un grammo in 1000 gr. di alcole di 95° che nel raffreddare depone cristalli del reattivo. Si raccolgono su feltro, si ricupera l'alcole per distillazione, si prende il residuo che contiene ancora del reattivo, si tratta con essenza di catrame a caldo che depone il prodotto ossidato, indi precipita il reattivo quando lo si aggiunge dell'alcole.

Si può ancora sciogliere nell'essenza di catrame direttamente il misto dei due prodotti della prima operazione, poichè il prodotto ossidato cristallizza dall'essenza, ed il reattivo ne precipita col mezzo dell'alcole.

Il reattivo contiene in mescolanza un altro prodotto, derivante dalla alterazione dell'idrocarburo $C^{14}H^{10}$ per opera della luce. Non si può purificarlo se non inducendolo a combinarsi col *fotene* altro idrocarburo del catrame che ha il punto di fusione a 199°. Si formano de' cristalli di un rosso bruno, quali devono essere bolliti lungamente coll'acqua, che scioglie il fotene e lascia indisciolto il reattivo, il quale dev'essere raccolto sopra un feltro caldo e lavato con alcole caldo. Per tal modo si ha in tavolette microscopiche corrispondente alla composizione dell'idrocarburo $C^{14}H^{10}$ che perdette 4 atomi d'idrogeno e ne acquistò 2 di ossigeno e 2 di peranide.

Ha per singolare proprietà di combinarsi con varii idrocarburi solidi del catrame, formando dei composti cristallizzati, di forma e colore diverso, per esempio, coll'antracene forma cristalli romboidi di un viola magnifico, e nella stilbena de' cristalli fogliacei di colore arancio.

Notiamo in principio che l'importanza dell'antracene, come materia industriale, consiste nella proprietà che possiede di essere trasformato in alizarina artificiale, identica per la composizione e chimica e per la quantità ricavata di alizarina dalla robbia. Graeber e Liebermann riuscirono nell'intento movendo dal pensiero che l'alizarina non fosse che un derivato dell'antracene, e procedettero con tre operazioni successive, le quali furono:

1° La trasformazione dell'antracene in antracene od antrachinone;

2° La trasformazione dell'antrachinone in un derivato sulfonato;

3° La conversione di questo derivato in alizarina.

Per ritrarre l'antrachinone dall'antracene fecero reagire a caldo una parte di antracene con due parti di bicromato di potassa ed una proporzione sufficiente di acido solforico, con che ottennero una massa solida di color bruno, formata di antrachinone.

Bancroft nel medesimo intento con una parte di antracene due parti di bicromato di potassa e 50 parti di acido acetico cristallizzato, scaldando fino a che rimanesse ridotto il bicromato, ed anche con una parte di antracene mista con acido acetico, ed una parte di acido nitrico, aggiunto a goccia a goccia, e tenendo la temperatura verso gli 80°.

Preparato l'antrachinone, lo trasformerono nel prodotto ossibromato, prendendo una molecola di antrachinone e facendola reagire con due molecole di bromo, scaldando la miscelanza per 10 ore da 80 a 120°. Ebbero pure lo stesso prodotto ossibromato procedendo in altro modo, cioè facendo reagire a freddo il equivalenti di bromo con 1 equiv. di antracene, con che si ingenera un corpo bromurato, il quale trattato con potassa alcoolica perde gli elementi di 2 atomi di acido bromidrico, e poscia, scaldato coll'acido nitrico o col bicromato di potassa, fornisce il composto ossibromato.

Tale prodotto dev'essere purificato col mezzo della cristallizzazione.

In cambio del bromo si può adoperare il cloro e conseguirne un prodotto cloroato d'antracene analogo al ossibromato e capace, come questo, di fornire l'alizarina.

Allorquando si abbia il composto ossibromato si dovrà scaldare da 180 a 260° con una soluzione concentratissima di potassa o di soda caustica. Nella reazione eccitata dal calore si svolge un colore azzurro, che va crescendo via via d'intensità, e l'operazione è al termine quando il colore non mostra più di aumentare. Si lascia raffreddare la materia, la si stemperisce con acqua, si filtrano le soluzioni e si trattano con un acido, il quale, saturando l'alcali, rende libera l'alizarina, che si depone in forma di un precipitato giallo.

Bronner e Gerthow ritrassero l'antracene dall'olio che si usa per pavimentare, che distillarono col vapore surriscaldato, poi rettificarono e sublimarono il prodotto della distillazione. Dall'antracene vennero all'antrachinone aggredendolo a caldo col doppio peso di acido nitrico della densità di 1,3 ad 1,5.

Bolley dice che si scioglie questo a caldo nell'acido solforico, ed aggiungendo nitrato mercuroso, si viene ad un prodotto che scolto negli alcali, filtrato e precipitato cogli acidi, fornisce un misto di alizarina e porporina artificiali.

Monier e Lucius pensano in commercio dell'alizarina artificiale in forma di pasta liquida e bruna, contenente il 6 per 100 di materia pura, che per sublimazione forni un corpo cristallino di un rosso di mattone ed un residuo ricco di ossido di ferro. La parte sublimata si scioglie in azzurro violaceo nelle soda, e si comporta con reattivi a somiglianza dell'alizarina naturale.

Colori dal cromiato.

Giallo Vittoria — Il cromiato o idrato di cromio si trova in quantità variabile nel cromato del bistrace, e si raccoglie nella porzione che distilla fra 200 a 220°. Trattato coll'acido solforico concentrato, si trasforma in acido solfocromico, un volume del quale, diluito in 5 o 6 volumi d'acqua e scaldato con acido nitrico per diluito, fornisce una materia resinosa, che si separa dal liquido per raffreddamento. Scaldando il filtrato con nuovo acido nitrico, si depone l'acido binitrocromico, o binitrocromiato, in forma di un olio giallo solubile nell'alcool.

La qualità acide di questo prodotto danno modo di combinarlo colle basi a formarne dei sali. Dalle indagini di Martens e Wichelhaus, la materia colorante, che al presente è smerciata col nome di giallo Vittoria (è una polvere rossa solubile in giallo intenso), consta di un sale quasi puro del binitrocromiato, il quale può essere separato dalla base col mezzo di un acido. Così ottenuto, risulta solubile facilmente nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio, nella bigrome e nell'acqua bollente, deponendosi da tali liquidi, per raffreddamento od evaporazione lenta, in cristalli giallognoli fusibili da 100 a 110°. Paragonandolo per questi suoi caratteri al binitrocromiato, preparato come fu detto di sopra, si vede che ne differisce, come differisce quando da un dinitrocresolo ottenuto coll'acido nitrico fumante colla xilolo e l'acido toluolico, ovvero colla sola toluolina.

Fino ad ora è ignoto da quale materia abbia origine il dinitrocresolo contenuto nel giallo Vittoria, dacchè la preparazione fu tenuta segreta.

Acido fenico e colori che ne derivano.

L'*acido fenico*, detto *alcool fenico* o *fenolo*, si ritrova nel catrame di bistrace, in quello degli schisti bituminosi e di alcune resine. Vi ha dei catrami, come quello dei canali-coal inglesi, che ne contengono fino a 14 per 100, quello del bistrace di Staffordshire che ne fornisce il 9 per 100; e quello del bistrace di Newcastle ne dà il 5 per 100. Siccome bolle ad un grado elevato, cioè a 188°, si rincontra conseguentemente fra i prodotti che passano da 150 a 200° nella rettificazione del catrame.

Cristallizza a temperatura ordinaria e si fonde tra 34 e 35°. Ha un odore che somiglia a quello del creosoto, è specificamente più pesante dell'acqua, che può disciogliere in tenue quantità, e nella quale essa si discioglie in proporzione di circa 3 per 100; vi è meno solubile di rado quando l'acqua contenga un qualche sale.

Non ci estenderemo a descriverne tutte le singole proprietà, perchè ne uscirebbe discorso altrove (vedi Fe-

[illegible] acqua), bastando il detto [illegible] [illegible] [illegible]

moderata. Si svolge molto gas, e la materia si addensa e diventa di un rosso bruno. Riprendendone qualche goccia di tempo in tempo e gettandola nell'acqua ammoniacale, si conosce quando la reazione sia a termine. Si toglie il recipiente dal fuoco, si versa la mescolanza nell'acqua fredda, che scioglie l'acido solforico non decomposto e l'acido sulfoleico formatosi, si lava con acqua bollente il prodotto non disciolto, che si solidifica nel raffreddare e si colora nel disseccarsi tanto da potersi polverizzare.

Kolbe e Schmitt presero del creosoto secondo del commercio, di quello, cioè, derivante dalla distillazione del bitumine e che può considerarsi come un acido fenico più o meno impuro, e ne mescolarono 1 parte e mezza con 1 p. di acido cianico e 2 di acido solforico concentrato, operando entro storte tubulate da 140 a 150°. La mescolanza svolge del gas, imbrunisce a poco a poco, e dopo 5 a 6 ore è di colore rosso-bruno cupo. Cessato lo sviluppo del gas, e quando la massa comincia a rigonfiare, calda ancora, si versa entro cassula piena d'acqua calda, e si fa bollire, aggiungendo nuova acqua di tempo in tempo, finchè tutto il creosoto indecomposto sia svanito. Se ne ha una massa pastosa di un nero bruno che nel raffreddare diviene fragilissima, insolubile nell'acqua, poco nell'alcool freddo, meglio nel bollente, solubile nell'acido acetico concentrato, negli alcali caustici e carbonati, e nell'acqua di barita e di calce. Neutralizzandone le soluzioni alcaline con uno degli acidi cloridrico o solforico diluiti, se ne ha un precipitato in fiocchi amorfi e di colore arancio, che, raccolto su feltro e lavato più volte con acqua fredda, poi secato a temperatura ordinaria, forma una massa leggiera di un bellissimo rosso arancione somigliante all'alizarina precipitata.

La soluzione alcalina trattata cogli agenti riduttori, come limatura di ferro ed acido acetico o l'amalgama di sodio, perde il colore, ma ripiglandone all'aria la soluzione scolorita, a poco a poco riprende il rosso primitivo.

Coll'allume, col cloruro di stagno, con sali di barita e di calce non forma lacche quando è in soluzione potassica.

Si tentò di applicarlo alla tintura, senza averne fino ad ora dei risultati notevoli.

Jourdan fece reagire verso i 150° una mescolanza di acido fenico e di cloruro di zinco con ossido di mercurio. In dieci minuti l'acido fenico fu trasformato in acido rosolico ed il rosolato di zinco, di un bellissimo rosso e di composizione variabile, si solidificò nel raffreddare in istato quasi puro. In appresso distillando dell'acido fenico con sublimato corrosivo ottenne dell'acido rosolico come residuo dell'operazione.

Perkin e Duppa ebbero l'acido rosolico scaldando a 120° una mescolanza di acido fenico e di acido bromacetico, oppure di acido fenico, di sodio e di acido acetico. Schutzenberger e Paraf riuscirono nello stesso intento facendo reagire il protocloruro di zolfo sull'acido fenico.

L'acido rosolico, quando sia precipitato da una soluzione acquosa e seccato all'aria libera, ha l'aspetto di una polvere rossa che scaldata ad 80° si fonde, e nel raffreddare compone una massa di rifiusso verde metallico. È pochissimo solubile nell'acqua fredda, che tinge di giallo vivo, meglio solubile nell'acqua bollente, che lo depone in polvere di un rosso di cinabro. Si scioglie nell'alcole, nell'etere, nell'acido fenico e nel creosoto in arancio ed in giallo bruno, è insolubile nella benzina, nel cloroformio e nel solfuro di carbonio. Si scioglie negli alcali e nelle terre caustiche in rosso magnifico, da tali soluzioni non è precipitato nè dall'acetato basico di piombo, nè da altri sali metallici. Tali combinazioni sono poco solubili, tuttavolta la eccezione il rosolato di magnesia, il quale per la sua maggiore stabilità, fu adoperato per qualche tempo nella stampa delle mussoline, fissatevi col mezzo dell'albumina.

Persoz e Arnaudon tentarono di applicare l'acido rosolico, preparato da Bochard, sulla seta e sulla lana mordanzate coll'allume, e n'ebbero un bel giallo arancione, che volge al rosso di cinogia, bollendo la stoffa in un bagno di acqua di barita, se non che il colore stando all'aria, a poco a poco si venne offuscando.

Colori derivanti dall'acido rosolico. — Dall'acido rosolico scaldato in recipiente chiuso con ammoniaca, Persoz ritrasse una materia colorante di un rosso che somiglia a quello del corallo, la quale dapprima fu detta *porpora* e poscia *corallina*.

Per prepararla si versano entro autoclave 3 p. di ammoniaca del commercio, a cui si aggiunge 1 p. di acido rosolico, scaldando poi in bagno d'olio per tre ore verso i 150°, ma non al disopra. Si versa dal recipiente un liquido denso di un bel rilievo cromico dorato, d'onde l'acido cloridrico precipita la materia colorante. Essa è quasi insolubile nell'acqua, solubile facilmente nell'alcole che tinge di rosso, solubile negli alcali, ma queste soluzioni imbrunniscono in contatto dell'aria.

Per adoperarla in tintura si scioglie nell'alcole e si aggiunge un poco di soda e si versa in molt'acqua, sopraggiungendovi un poco di acido tartarico, la corallina è resa libera, ed immergendo nel bagno anche a freddo o seta o lana, se ne ha facilmente la tintura.

Quando si tratti di stoffe di cotone fa d'uopo mordanzarle collo stagno e il sommacco, o collo stagno e il tannino, che poi si tinge in bagno preparato con 1 chilogr. di materia colorante e 4 litri di lessivo di soda caustica a 12° B., scaldando a 40°, operata la soluzione, si diluisce con 10 litri d'acqua e si tratta

ceto è tinto di acido solforico a 10° B. La cerulina non precipita, ma rimane diffusa nel liquido, in istato di finissima sospensione sulla fibra vegetale.

La cerulina ottenuta con acido acetico e precipitata con aggiungervi dell'acqua, indi mescolata ad un colore solforoso si ha punto di fissazione è in forma di una bella polvere rossa, che si può stampare sulle stoffe col mezzo dell'allumina. Accade quasi di compiere una specie di lacca, mescolandola intimamente col carbonato di calce a così modo di lacca.

Cerulina gialla (1) — È un prodotto di colore più scarsamente che non sia la cerulina, e la sua preparazione richiede qualche cura nel fare. Si adopera per tingere la lana in tinte arancioni vivacissime, procedendo come segue: se ne fanno sciogliere 2kg 50 a temperatura di 60° entro 10 litri di acido cloridrico di 10° B. Avvenuta la colorazione, si aggiungono 100 litri d'acqua e si scalda di nuovo. Quando il liquido è chiaro, vi si versa un latte di bicloruro di stagno a 50° B. diluito con 5 litri d'acqua. Se ne ha una bella lacca di colore arancio vivacissimo, di cui si prende la metà non lavata e semplicemente per aggiungervi 1 chil. di gomma in polvere e 250 gr. di acido muriatico, mescolando finchè la gomma e l'acido siano disciolti. Si passa la poltiglia per setaccio e si stampa su lana, che dopo 12 ore si vaporizza per 30 minuti.

I colori di cerulina si credettero sempre una sembra delle alcune esperienze che veramente non possegono tale qualità. Acido Cerulinico (sol.)

Azzurina — Ferma stessa questo colore dall'acido rosolico mescolando 5 p. dell'acido con 6 od 8 p. di soda, entro notarione per alcune ore. Il prodotto ottenuto deve essere trattato con diversi solventi per separarne l'indaco ordinario ed una materia rossa che l'accompagna.

Quando è secco è in masse amorfe con riflesso rosso dorato. Non si scioglie nell'acqua, si scioglie nell'alcole, nell'etere e negli alcali caustici. I quali tingono in rosso violaceo. Si scioglie in rosso bruno nell'acido solforico concentrato. Il acido l'acqua la precipita inalterata. Quando, fatta sciogliere nel detto acido concentrato, si scalda per più ore, si modifica in modo da non essere più precipitabile dall'acqua semplice, mentre lo è per mezzo di una soluzione di sale marino o di solfato di soda. Tinge in bell'azzurro la seta e la lana, al qual effetto si fa sciogliere nell'alcole e si versa nell'acqua acidulata, immergendo le fibre animali nel bagno e scaldando a poco a poco, il colore vi si fissa stabilmente.

Acido santofenico o gialla dell'acido fenico — Risulta dalla reazione dell'acido arsenico e del solfato di mercurio sull'acido fenico. Si prepara procedendo 5 p. di acido fenico e 3 p. di acido arsenico secco e polverizzato, e scaldando per 12 ore a 160° entro caldaia di ferro, e rimuovendo di frequente con una spatola della stessa metallo. A termine di due ore il colore si manifesta, e va crescendo d'intensità di mano in mano che la materia si addensa, svolgendo dei vapori d'acqua. Dopo le 12 ore di riscaldamento a 160° si porta la temperatura a 125° e si mantiene tale per altre 6 ore, dopo il qual tempo la materia cessa di rigonfiare e diventa pastosa e tranquilla. L'odore dell'acido fenico decresce quasi totalmente. Si aggiungono in allora 10 chilogr. di acido acetico del commercio a 7° e si scalda per agevolare la estrazione del prodotto. Si decanta il liquido, che è molto caldo, e si mescola il liquido rimanente con 2 p. dello stesso acido acetico. Si lasciano i liquidi, si decantano, si aggiungono 12 p. di acqua calda di sale marino, con che l'acido santofenico formatosi precipita in fiocchi. Si raccoglie il precipitato su filtro, si scioglie in acqua semplice e si riprecipita con sale marino, si getta sopra altro filtro, si lava in acqua e si ha in pagliuole di un bel giallo e luminose.

L'acido santofenico può anche purificarsi facendolo bollire quando è unito col carbonato di barite, precipitato di recente. Si forma del santofenato di barite che si scioglie, onde interamente esattamente il liquido col acido solforico, separando per letteratura il solfato di barite formatosi, ed aggiungendo sale marino al filtrato, se ne ha l'acido santofenico puro. È un corpo solubile in giallo d'oro nell'acqua bollente, e può essere nella bollente d'onde si depone in parte, per raffreddamento, in pagliuole dorate. È solubile nell'alcole, nello spirito di legno, nell'etere, ma non nella benzina. Si scioglie in tutti gli acidi, e la soluzione nell'acido solforico concentrato e freddo, non è alterata dall'acqua. Si scioglie in rosso negli alcali concentrati e diluiti, nei carbonati alcalini e terrosi, e i sali che ne risultano tingono perfettamente la lana e la seta dal rosso cupo fino al rosa delicato, a cui l'azione del sapone accresce vivacità.

L'acido santofenico, quando è libero, tinge di giallo la lana e la seta senza uopo di mordente.

Può anche prepararsi col solfato di mercurio in condizioni dell'acido arsenico secco, e in tal caso il solfato si decomposta fino a trasformarlo in solfuro.

Derivati nitrici dell'acido fenico — L'acido fenico, quando è mescolato dall'acido nitrico, dà origine a varii prodotti nitrici, ciascuno dei quali può fornire materie coloranti, parecchie delle quali furono già applicate nella tintoria.

Acido nitrofenico e nitrofenolo — Si ottiene in più modi, ma per prepararlo sembra più opportuno la seguente mescolanza: 2 p. di acido fenico 100 di acqua bollente, 3 di acido nitrico fumante della densità di 1.51. Si scalda entro storta, e la mescolanza abbrunisce ad un tratto per formazione di una materia resinosa che indice da subbiosa nella distillazione, mentre si vapori d'acqua passano gocciolino

(1) Vedi pel colore della cerulina la Tav. III, n° 22.

giallo d'acido nitrofenico, che tosto si concretano cristallino.

È solido a temperatura ordinaria, si fonde verso 42° e bolle a 210°. È poco solubile nell'acqua, ma solubilissimo nell'alcool e nell'etere, come pure negli alcali e nelle terre alcaline, sopravanzando di sale di un colore rosso scarlatto e giallo arancione, che formano dei precipitati di un rosso arancio con sali di piombo, di mercurio e d'argento.

Acido nonitrofenico ed isonitrofenolo. — Si ottiene facilmente sciogliendo 4 p. di acido fenico in 100 p. di acqua ed aggiungendovi 5 p. di acido nitrico della densità di 1.51, già diluito con 20 p. di acqua. Si distilla fino a metà; nella storta rimane una materia resinosa bruna attaccata alle pareti, ed un liquido che nel raffreddare mostra delle goccie oleose di acido nonitrofenico. Si estrae colla soda caustica e concentrata, scaldando, si filtra la soluzione calda, il sodo cristallizza. Il nonitrofenolo unito si fa ricristallizzare questo sale in poca acqua calda, l'acido cristallizza, si ridissolve ancora in poc'acqua a circa 60° e si decompone con acido cloridrico.

L'acido nonitrofenico forma dei sali di un giallo aperto e di un giallo bruno cogli alcali e colle terre alcaline, che danno un precipitato arancio con sali di piombo.

Acido bicloronitrofenico. — Si forma dall'acido fenico, sostituito dapprima col cloro, poi coll'acido nitrico. Si distilla con acqua il prodotto, si neutralizza coll'ammoniaca, si scalda e bollitura, si filtra, si decompone il sale ammoniacale coll'acido nitrico e durante il raffreddamento l'acido bicloronitrofenico cristallizza. È giallo, solubile nell'acqua, combinandosi cogli alcali forma dei sali che somigliano ai picrati.

Acido bromofenico. — Si prepara prendendo 10 parti di acido fenico ed aggiungendovi a poco a poco, entro gran cassola, 12 p. di acido nitrico comune. Avviene reazione violentissima con grande rigonfiamento, e non si ha d'uopo di scaldare. Si aggiunge acqua fredda per togliere l'acido nitrico, e si tratta la materia indurita con ammoniaca diluita nell'acqua bollente, scaldando a bollitura e raffreddando rapidamente. Si lascia al di lettrato per 24 ore, si decanta la parte liquida, si ricuoce nell'acqua bollente la massa bruna, si filtra a caldo, e il filtrato depone in cristalli il bromofenato d'ammoniaca. Questo si ha quasi puro ripetendo per 4 o 5 volte la cristallizzazione nell'acqua bollente.

Laurent ottenne 100 gr. di questo sale da 1 chil. di olio denso di litantrace raccolto nella distillazione fra 160 e 190°, e che è ricchissimo di acido fenico.

Il bromofenato d'ammoniaca, sciolto in poca acqua bollente e decomposto coll'acido nitrico, depone l'acido bromofenico cristallizzato.

Graebe lo ottenne sciogliendo dell'acido picrammico nell'alcool saturo di acido nitroso, agitando finchè si vede sprigionamento di gas. Distillando l'alcool ed aggiungendo dell'acqua al liquido rimasto nella storta, si ebbe cristallizzato.

È di colore biondo, sensibile nell'acqua fredda, un poco nella bollente, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Tinge assai di giallo la pelle ed i tessuti.

Si combina colle basi formando dei sali di un bellissimo giallo e che tingono le stoffe di colore somigliante.

Acido trinitrofenico, o acido picrico. — È tra i prodotti dell'acido fenico quello che fino ad ora ebbe maggiori servigi all'arte tintoria, e già da lungo tempo si usa per tingere e stampare di giallo la seta e la lana.

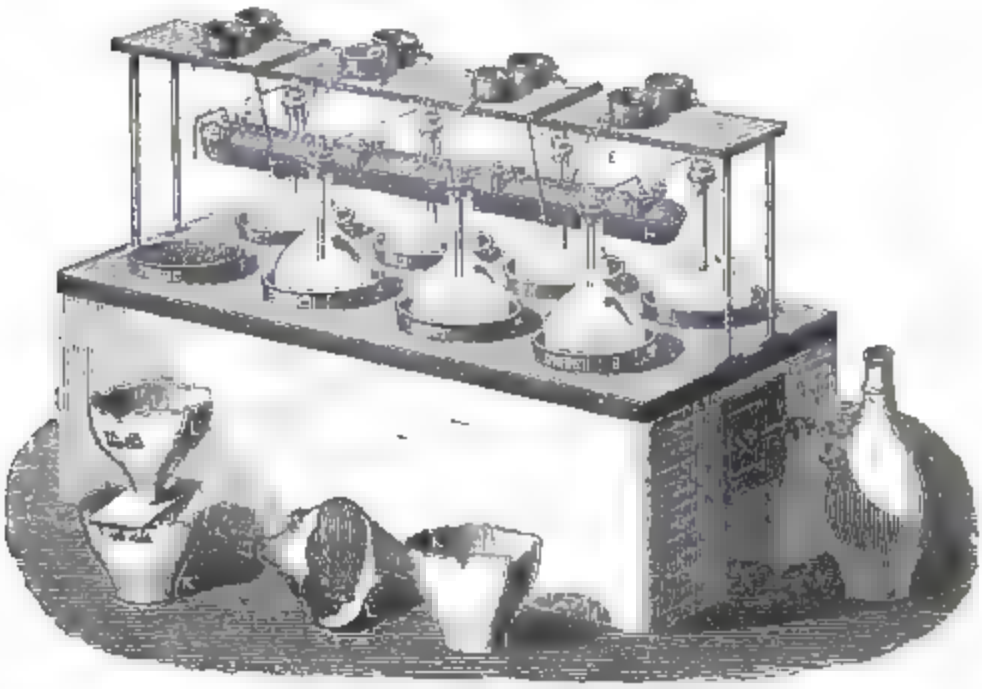
Per prepararlo si può trattare l'olio denso di catrame, che passa tra 160 e 190° coll'acido nitrico comune, ma dovendolo ottenere come prodotto industriale, si procede come segue: si prendono 3 p. di acido nitrico a 38° B., si versa in cassole o terrine di ceramica, di tale capacità da contenere il triplo in volume del liquido che si adoperano, e si scalda fino a 60°. Si toglie dal fuoco, e col mezzo di un cannello di vetro affilato ad uno dei capi, e che si immerge per questo nell'acido, si aggiunge a poco a poco una parte dell'olio denso di litantrace. Ne succede una reazione con riscaldamento e sviluppo tumultuoso di gas. Se il liquido tende a traboccare, si sospende l'aggiunta dell'olio e si temperà la reazione con un poco di acido freddo. Si forma una materia resinosa, romputa, insieme a molto acido picrico; per trasformare detta materia in acido picrico si versarono 3 nuove p. di acido nitrico, si scalderà a bollitura, si svaporerà a consistenza di sciroppo e non più oltre, perchè il prodotto potrebbe infiammarsi. Si fa bollire con acqua il liquido sciropposo, che scioglie l'acido picrico e lo depone cristallizzato nel raffreddare.

Gannon figlio modificò questo processo disponendo da 6 ad 8 pallone di vetro, contenenti un bagno di sabbia separata, in doppia fila, sopra un forno comune da scaldare a vapore. Entro ciascun pallone si ha dell'acido nitrico, nel quale, per mezzo di una larga canna di vetro, si fa cadere a goccie a goccie dell'olio denso di litantrace e dell'acido fenico, che discende da serbatoio posto al di sopra, portanti una chiave per regolarne la discesa. Si opera la reazione a freddo, e quando sia terminata, si scalda per distruggere la materia resinosa prodotta coll'acido picrico. Si versa il liquido caldo entro terrine di ceramica, affinchè l'acido picrico cristallizzi, e, finita la cristallizzazione, si versano i cristalli insieme coll'acqua madre entro cilindri con pezzetti di vetro o di porcellana nel collo, affinchè sgocciolii l'acqua madre solfidrica, che può giovare nell'operazione seguente.

Guinon insegna inoltre a lavare con acqua fredda la massa dell'acido picrico cristallizzato, poi a sciogliere nell'acqua bollente, acidita con un grammo di acido solforico per litro di essa, indi a filtrare. Il liquido così ottenuto, diluito con acqua, può servire immediatamente come bagno di tintura.

L'apparecchio di Guinon è rappresentato dalla figura 5. A è un forno comune, nel quale sono otto fori circolari, in ciascuno dei quali vi è un bagno di sabbia B, formato di un bacino metallico, che può essere scaldato a volontà per mezzo del focolare comune. In ciascun bagno di sabbia si colloca un

Figura 5.



matraccio di vetro C, in cui col mezzo di una larga canna di vetro D si fa cadere sull'acido nitrico l'olio di catrame o l'acido fenico, che stilla entro l'imbuto E da un recipiente di legno F posto al di sopra e contenente la quantità di acido fenico proporzionata a quella dell'acido nitrico che fu versata nel matraccio; lo stillamento si fa a goccie a goccie. I prodotti della reazione che si svolgono a freddo passano e si condensano in un serbatoio comune di arenaria G, adagiato entro un sostegno metallico H. Allorchè la reazione cessò a freddo, si scalda per trasformare la materia resinosa ingeneratasi, e indi si versa negli orciuoli I I, che fanno l'officio di cristallizzatoi. La parte superiore di essi L L', staccata dall'inferiore K K', riceve l'acido picrico cristallizzato, e perciò si colloca su K K', collocando nel punto in cui si stringe il collo de' pezzetti di mattone ben netti, sui quali si fermano i cristalli, mentre ne scola un liquido acidissimo che si mette in opera con aggiunta di acido nitrico nelle operazioni susseguenti. Col mezzo di un camino si fanno uscire dal laboratorio i prodotti gasosi che si sprigionano dal condensatore G.

Perra preferì di preparare l'acido picrico coll'acido fenico puro e cristallizzato, in cambio dell'olio denso di catrame, trattandone 100 p. con 6 p. di acido nitrico a 36°, e disponendo l'apparecchio in maniera da condensare e rendere utili i vapori rutilanti, con che pur anco l'operazione torna meno incomoda. Se ne ritraggono 90 p. di acido picrico puro, quantità che in certi casi va fino a 110.

L'acido picrico così preparato non contiene sostanze estranee, e però tinge in giallo più puro e più vivo di quello che faccia quando si ottiene dall'olio denso di litantrace.

Le acque madri acide trattate colla barita, siccome fu indicato dai fratelli Coblenz, forniscono del binitrofenato di barita in bei cristalli prismatici, che si può adoperare per la tintura.

Carey-Lea preparò l'acido picrico colla resina della *xanthorrhea hastilis*, o gomma di Australia, sostanza che si ha a buon prezzo. Si prendono 150 gr. della

rosma si prepara e si mettono in recipiente della capacità di 2 a 3 litri, poi vi si sopraversano 360 gr di acido nitrico della densità di 1.42. Non appena incomincia la reazione, si aggiungono 750 c. c. di acqua calda che deve essere in pronto. Si scalda blandamente per due ore all'incirca, e quando la materia rigonfiasse di troppo acciò non trabocchi, vi si aggiunge una bastevole quantità di acqua fredda. Si continua a scaldare finchè per evaporazione il volume sia ridotto a metà, si aggiungono allora altri 150 gr. d'acido nitrico, tenendo sempre al fuoco, finchè sia evaporato un volume corrispondente a tale aggiunta, indi si versa altro acido da 120 a 200 per compiere l'operazione. Si seguita a scaldare, evaporando, finchè il residuo non abbia più che un volume di 120 a 150 c. c., e che perciò nel raffreddare il residuo in massa più o meno solida.

A purificare il prodotto, si lava dapprima con acqua fredda per due volte, e indi si scioglie nell'acqua bollente, aggiungendo da 15 a 20 goccie di acido solforico per ogni litro di soluzione, e bollendo, e filtrando, e saturando con bicarbonato di potassa e purificando con due cristallizzazioni il picrato di potassa formatosi, e in ultimo decomponendo questo sale con acido solforico.

Carey-Lea segue anche un altro processo di purificazione: cioè satura con carbonato di soda l'acido picrico in modo che l'alcali non eccedi, perchè sciogliebbe le sostanze resinose. Filtra la soluzione calda e vi aggiunge dei cristalli di puro carbonato di soda, con che il picrato si depone cristallizzato molto facilmente. Le acque madri fatte bollire con un poco di carbonato di potassa formano altro acido picrico in istato di picrato potassico. Il picrato alcalino si decompone poi con acido solforico in eccedenza moderata, perchè, con tale cautela, l'acido picrico precipita in massima parte, mentre senza ciò resterebbe discreta nelle acque madri.

L'acido picrico è in cristalli di giallo chiaro splendidissimo quando è puro, ma può variare dal giallo verdognolo al giallo rosso o bruno, secondo il metodo con che fu preparato e le materie eterogenee che gli aderiscono.

Non è molto solubile nell'acqua: a 15° una parte di esso ne esige 86, a 22° ne esige 77, a 26° ne esige 73, a 73° ne esige soltanto 26, cioè 26 parti. Si scioglie facilmente negli acidi solforico e nitrico concentrato, ed in soluzione acquosa possiede un potere tintorio straordinario, tanto che un acqua che ne contenga $\frac{1}{\ldots}$ mostrasi colorata di giallo chiaro, e diluita fino a $\frac{1}{\ldots}$ conserva una tinta che ancora è manifesta sensibilmente.

Con 1 grammo di acido picrico si può tingere 4 chil. di seta in giallo paglia o di tinta media.

Per la tintura e per la stampa delle stoffe si usa cristallizzato, formandosi dei bagni coll'acqua. Le tinte riescono dal giallo paglia al giallo di frumentone, a norma della concentrazione del bagno. La seta e la lana si fissano senza uopo di mordente, talvolta si dà l'allume e il tartaro alla lana per rendere più solido il colore (1).

Il cotone e le altre fibre vegetali non lo fissano se non furono previamente normalizzate o coll'albumina o colla caseina.

Le tinte dell'acido picrico resistono alla lavatura coll'acqua, se non che, ripetendo di molto i lavacri, finiscono per sbiadire.

Si riconoscono i gialli dell'acido picrico non solo dal tono della tinta, ma più certamente ancora dal rosso che prendono per opera del protoclorure di stagno e di un alcali, rosso che scomparisce coi lavacri acquosi, mentre il tessuto rimane scolorito.

Picrati. Sono generalmente solubili nell'acqua, cristallizzano, di color giallo, di sapore amaro, incisi ad esplodere allorchè vengono scaldati, e questo particolarmente se si riscaldano rhoso.

Saggio dell'acido picrico del commercio. — L'acido picrico fornito dal commercio trovasi ora in pasta, ora in cristalli liberi, ora in cristalli commisti, ed ora in polvere. Spesse volte contiene delle impurità, le quali possono essere o accidentali, o di falsificazione. Le prime sogliono derivare o dalle impurità stesse degli ingredienti adoperati a prepararlo, o da reazione incompiuta dell'acido nitrico, o da reazione troppo protratta delle stesse, o da lavacri insufficienti; le seconde consistono o solfato di soda, nitro, cloruro di sodio, allume, acido borico, ecc., mescolanze a bella posta per accrescerne il peso.

Casthelhaz immaginò un piccolo strumento, che chiamò *picrometro*, con cui riconoscere la bontà di un acido picrico commerciale, desumendola dal fatto che mentre l'acido picrico puro è solubile interamente nell'etere e nella benzina, le impurità che sogliono accompagnarlo e le materie eterogenee che gli sono mescolate per frode vi sono insolubili o quasi insolubili. Lo strumentino è formato di un tubo graduato di vetro che si restringe nel fondo per una lunghezza sufficiente, tanto che vi abbia uno spazio corrispondente al volume di un grammo all'incirca di acido picrico polverizzato. La parte più larga e superiore del tubo ha quattro divisioni uguali, ciascuna capace di 5 gr. di etere. È a bocca smerigliata nell'interno, che si chiude a tappo pure smerigliato, per impedire l'evaporazione. Si procede al saggio, prendendo qua e là dell'acido picrico dalla massa di esso, mescolandolo, polverizzandolo, pesandone un grammo, facendolo cadere nel picrometro ed aggiungendovi dell'etere fino ad empiere le quattro

(1) Vedi Tavola III, n° 21.

dimensioni. Con breve agitazione l'acido picrico si scioglierà per intero se è puro, se contiene impurezze, queste andranno nel fondo, e se ne potrà valutare la proporzione dallo spazio che occupano, ovvero decantare l'etere, versarne dell'altro come lavacro, e in ultimo farlo cadere su piccolo filtro, per indi pesarlo sulla bilancia.

Sebbene Cattelaz preferisca a solvente l'etere, nondimeno torna meglio seguire il consiglio di Depouilly, il quale crede più opportuna la benzina, perchè non discioglie punto di acido ossalico, mentre l'etere ne scioglie alquanto, e ciò sol riflesso che l'acido picrico non fabbricato contiene spessissimo dell'acido ossalico, come prodotto di formazione simultanea allorchè fu fabbricato. Valendosi della benzina, fa d'uopo scaldare alquanto, perchè l'acido picrico non vi si discioglie con quella facilità come avviene coll'etere.

Si fa anche per via umida l'assaggio dell'acido picrico, sciogliendolo nell'acqua distillata, e trattando successivamente la soluzione coi reattivi seguenti, i quali non devono produrre precipitato quando sia puro.

1° *Coll'acqua di calce*, se dà precipitato sarà indizio o di acido ossalico, o di solfato di soda, o di allume.

2° *Coll'acqua di baryta*, se vi ha precipitato sarà indizio di un solfato e di acido ossalico: trattando il precipitato coll'acido nitrico si scioglierà l'ossalato di baryta formatosi, mentre il solfato rimarrà indisciolto.

3° *Col nitrato d'argento*, qualora si formi un precipitato bianco, solubile nell'ammoniaca, si avrà il contrassegno di un cloruro, che suol essere quello di sodio.

In cambio dei reattivi designati, si può far uso dei picrati di calce, baryta ed argento, che sono solubili, ed i risultati ottenuti per via umida serviranno di controllo ai dati forniti dal *picrometro*.

Derivati per riduzione dell'acido picrico. — *Acido picramico.* — Si prepara per usi industriali seguendo il processo di Aimé Girard, che consiste nel saturare con ammoniaca una soluzione alcoolica di acido picrico, e indi farvi agire del gas idrogeno solforato, finchè se ne sia in esuberanza. Il liquido si colora in rosso rucchissimo, e depone cristalli in aspresso di un rosso cupo. Le acque madri alcooliche, quando siano distillate, depongono del solfo e forniscono una nuova quantità di cristalli rossi, i quali contiano, come i precedenti, di picrammato d'ammoniaca. Fatti sciogliere nell'acqua bollente e trattati con acido acetico in eccesso, fanno scorrere l'acido picramico libero in tavolette od aghi di un rosso granato brillantissimo, solubili facilmente nell'alcole e nell'etere e pochissimo nell'acqua.

L'acido picramico sciolto nell'alcole forma un liquido, di un rosso intensissimo quando si aggiunge una sola goccia d'ammoniaca, si scioglie inalterato nell'acido solforico diluito e nell'acido cloridrico, si combina colle basi, con cui forma dei sali solubili e cristallizzabili, prime palesemente nell'alcole, che posseggono delle bellissime cadenze del rosso, capaci di fissarsi sulle fibre animali, ma di cui fino ad ora si ignora quale sia la capacità industriale, per non essere stati sperimentati nella tintura.

Altri prodotti dell'acido picrico per opera degli agenti riduttori. — Bouton ottenne un colore viola azzurro, che si forma per ossidazione dal prodotto di riduzione che si ingenera tra l'acido picrico, lo stagno e l'acido cloridrico. Si fanno reagire insieme, entro grande pallone, 15 parti di acido cloridrico puro, 5 parti di stagno granulato ed 1 parte di acido picrico in cristalli, scaldando la mescolanza. La reazione succede vivacissima. L'acido picrico si discioglie e il liquido bruno lo depone, nel raffreddarsi, un abbondanza di cristalli perfetti, i quali, spremuti, poi sciolti in poco d'acqua, privati dello stagno che contengono per mezzo dell'idrogeno solforato, forniscono il cloridrato di una nuova base in cristalli, i quali quando sono sciolti appaiono colorati in viola azzurro rucchissimo a dal ossigeno atmosferico, e dagli ossidanti ordinari.

Carey-Lea ebbe un liquido azzurro rucchissimo, ma alterabile pel contatto coll'aria facendo agire una soluzione alcoolica di acido picrico con acido acetico e limatura di ferro, ebbe anche un liquido viola mettendo insieme acido picrico, zinco ed acido solforico per alcune ore, poi aggiungendo dell'alcole e del carbonato di potassa e facendo bollire.

Prodotti tra il cianuro di potassio e l'acido picrico. — *Acido percianamico.* — Boyer l'ottenne mescolando una soluzione di uguali di cianuro di potassio con una soluzione di picrato di soda. Il liquido comincia a colorarsi di rosso, ed a termine di 12 ore depone un precipitato, rosso e copioso, di aghetti microscopici, insolubili nel cianuro di potassio, solubili nell'acqua pura e calda, d'onde si formano dei cristalli di un verde cupo, costituiti dal picrcianamato di potassa.

Acido metapurpurico. — Risulta in istato di sale potassico dalla reazione dell'acido binitrofenico col cianuro di potassio. È di colore rosso cupo, con splendore metallico, solubile e in cremisi intensissimo, ma fugace nell'acqua e nell'alcole.

Rosso di acido picrico ed acido isopurpurico. — Carey Lea pel primo osservò che, mescolando soluzioni concentrate di acido picrico e di cianuro di potassio, si ottiene un liquido di un porpora intenso, che depone cristalli solubili aventi un lustro metallico verdognolo, e contenenti un acido isomero dell'acido purpurico, in istato di sale potassico, ed a cui fu dato il nome di acido isopurpurico.

19 Gen. 1971

19 [illegible]

CATRAME (COLORI DERIVATI DAL)

1. Viola di Perkin.

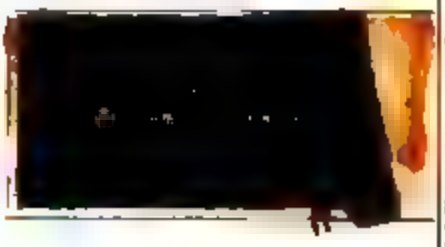
2. Viola di Hoffman (a).

3. Viola di Hoffman (b).

4. Viola Alessandra.

5. Fucsina e Roscina R.

6. Fucsina e Roscina B.

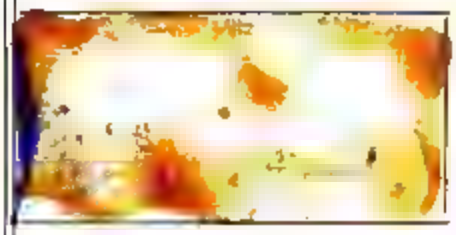


7. Rosso ciliegia.

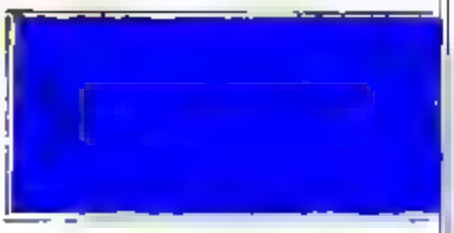
8. Geranoina o color pesca secco.

CATRAME (COLORI DERIVATI DAL)

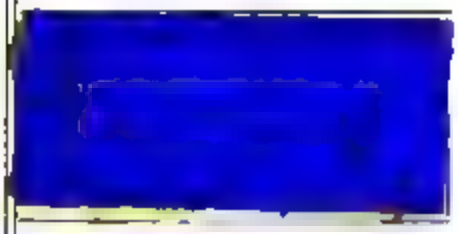
9. Azzurro di Lione.



10. Azzurro di luce.



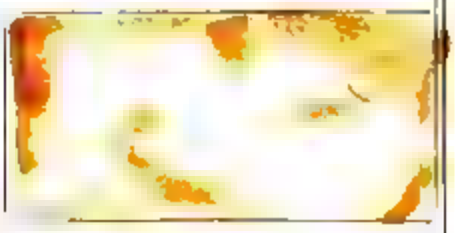
11. Azzurro di Parigi.



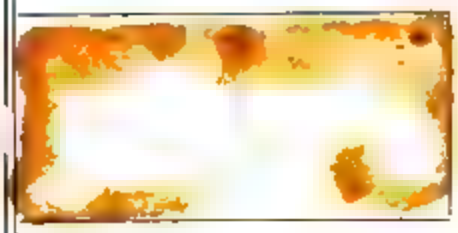
12. Azzurro di Nicholson

13. Verde dall'aldeide.

14. Verde jaldio



15. Fucina.

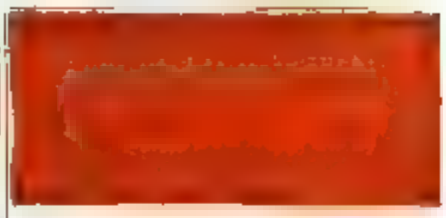


16. Giallo di anilina chiaro

19 . 11

CATRAME (COLORI DERIVATI DAL)

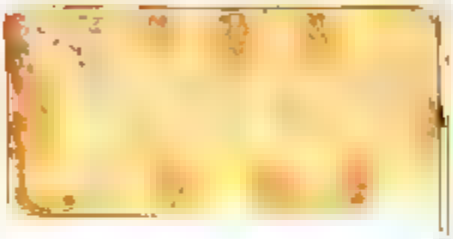
17. Arancio di anilina.



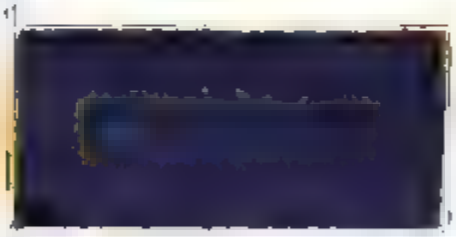
18. Bismarck

19. Cannella

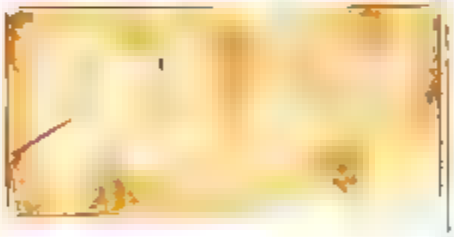
20. Nero



21. Grigio di anilina.

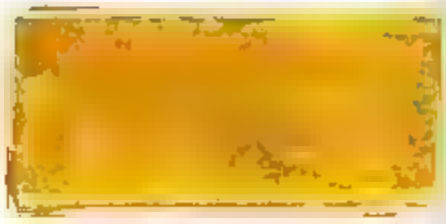


22. Rosso di naftalina



23. Corallina

24. Giallo di acido picrico.



19 JUL 1871

Hlasiwetz ne riprese lo studio ed insegnò a prepararlo nel modo seguente

Si sciolgono 2 parti di cianuro di potassio, preparato secondo il metodo di Liebig, in 6 parti d'acqua che si scalda a 60° circa e vi si versa agitando di continuo una soluzione calda di una parte di acido picrico in 2 parti d'acqua. La mescolanza svolge un odore acuto di ammoniaca e di acido cianidrico, e nel raffreddare si converte in poltiglia cristallina. A termine di alcune ore si filtra per tela, e si sottopone fra pezzi lunghi di carta bibula ad una forte spremitura.

L'isopurpurato di potasso grezzo, che ha un colore rosso-bruno e bronzato, dev'essere macinato con un poco d'acqua, acidulato entro una capsula, gettato su feltro, lavato con acqua calda e sottoposto di nuovo a pressione. Ciò fatto si scioglie in molta acqua, che si fa bollire entro matraccio, poi si filtra la soluzione a caldo e si raccoglie in recipiente dove cristallizza. Il liquido, che è di un porpora cupo, si copre di una pellicella di un verde metallico e depone squammette di un rosso-bruno, che riflette in verde la luce incidente.

L'isopurpurato di potasso, così ottenuto, è poco solubile nell'acqua fredda, e meglio nella bollente e nell'alcool diluito, in soluzione è di un porpora intenso e con molta forza colorante. Scaldandolo sopra a 215°, coll'acido solforico concentrato si decompone a temperatura ordinaria; non è precipitato dai sali d'argento, di piombo, di mercurio e di barite. È insolubile in una soluzione concentrata di carbonato di potassa.

Zulkowsky volendolo preparare per la tintoria, credè che fosse necessario di averlo in istato di assoluta purezza, per cui si rendeva a versare la poltiglia cristallina sopra feltri di carta, lasciarla sgocciolare, separarne le acque madri con lavarvi di acqua fredda e spremere fra carta bibula. A seconda della teoria 100 parti di acido picrico dovrebbero fornire 132 d'isopurpurato di potassa; ma in effetto non se ne ricava che il 60 per 100. La cagione di una perdita sì grave deriva forse da condizioni secondarie che agiscono nell'atto della preparazione.

Hlasiwetz osservò che l'acido isopurpurico non può essere separato dalla propria base, col mezzo di acidi organici od inorganici, senza che si scomponga, onde passa dal rosso al giallo bruno, con sviluppo di un odore acuto, somigliante a quello dell'acido acetico, e formazione di fiocchi bruni ed amorfi, come avviene per corpi composti del cianogeno. Gli alcali caustici (la barite) si formano dapprima un precipitato corrispondente al sale neutro dell'acido isopurpurico, ma che si ridisciolgono in breve, mentre il liquido diviene di colore falso ed in ultimo volge al bruno.

Fra i prodotti della reazione fra l'acido picrico ed il cianuro di potassio si riscontrano i carbonati di potassa e di ammoniaca, ed una certa quantità di carbonato di potassa esistente già nel cianuro greggio, per cui non è da meravigliare se, agendo alla maniera degli alcali caustici, provochino la decomposizione di una parte dell'isopurpurato.

Cauthelliz portò dei campioni di un isopurpurato, col nome di *colore di granato solubile*, all'Esposizione universale di Parigi, proferendolo al prezzo di 22 a 24 lire il chilogr. in istato cristallino, e di 11 a 12 lire in istato liquido. Ma è da supporre che l'azione stessa con acido picrico impuro, perchè, qualora si adoperasse la sostanza pura, riuscirebbe di un costo assai più rilevato. E qui è anche da osservare, che il *colore granato* di Cauthelliz non era a base di potassa, ma bensì di ammoniaca, come fu notato da Grace-Calvert, per la qual cosa Zulkowsky si applicò a studiare l'isopurpurato d'ammoniaca. A questo effetto si fanno agire insieme l'acido picrico ed il cianuro di potassio fino ad avere l'isopurpurato di potassa che lavò con acqua fredda e spremette, indi lo sciolse nell'acqua bollente, vi aggiunse del sale ammoniaco, concentrando coll'evaporazione fino a che il liquido nel raffreddare si rapprendesse in una massa cristallina. Questa fu messa a sgocciolare su feltro e lavata due o tre volte con acqua fredda, dopo di che restava coll'aspetto di una massa bruna e cristallina, possedente l'odore dell'acido cianidrico. Aggiungendo nuovo sale ammoniaco alle acque madri e concentrando, si ebbe un altra piccola quantità di isopurpurato d'ammoniaca.

Il colore granato solubile può sostituire in molto caso l'orcello e tinge la lana del colore granato fino al bruno marrone, mescolandosi facilmente con altre materie coloranti, che danno modo di conseguire molte varietà di tinte. Cauthelliz fece conoscere che, adoperandolo per la lana e per la seta, giova aggiungere un acido organico, come il tartarico o l'acetico, e che per la seta giova avere il bagno freddo o tepido da principio. Secondo il grado di concentrazione del bagno e la natura del mordente, si hanno diversi toni del rosso e del bruno, possedenti tanta vivezza quanto quelli dell'orcello, ma più stabili alla luce ed all'aria.

Zulkowsky fece delle esperienze comparative fra gli isopurpurati di potassa, di ammoniaca, di barite e di anilina, preparando i tre ultimi colla sciogliere 1 gr. di quello di potassa in un litro d'acqua, ed aggiungendovi una proporzione equivalente di sale ammoniaco, o di cloruro di bario, o di cloridrato di anilina. Esperimentandoli colla lana di pecora, parte mordenzata con mordente composto dei tartari (30 di allume e 20 parti di cremor di tartaro) e parte non mordenzata, e scaldando a bagno maria da 40 a 50°, si ottenne per la prima un bel colore bruno marrone di eguale intensità per quattro isopurpurati,

e nella seconda un rosso granato, meno vivo pel solo di potassa, alquanto meglio con quello d'ammoniaca, meglio ancora con quello di barita, e di più vigoroso coll'isopurpurato di anilina. Procedendo colla seta, e in questo caso scaldando da 30 ad 50°, dopo averla mordanzata per 12 ore in bagno freddo di allume acidulato colla soda, si ebbe un rosso vivo cadente nel viola cogli isopurpurati di potassa e di ammoniaca, mentre riuscì ad un granato bruno e ben nutrito col solo di barita, e più intenso e magnifico con quello di anilina. Inoltre dando la soluzione con un acido organico i quattro isopurpurati si comportarono quasi egualmente, onde la tinta con quello di potassa non differiva da quella col sale di anilina.

Tali esperienze furono eseguite pigliando a base l'isopurpurato di potassa puro, quando se ne prova del nuovo purificato la tinta cadeva nel giallognolo, sebbene fosse molto bella, ed in lepore sulla seta riuscisse magnifica.

Dalle cose esposte Zalkowsky venne a conchiudere, che il colore ha convenienza di valore dall'isopurpurato di potassa cristallizzato per formare i bagni degli altri isopurpurati, ma così procedendo si hanno due bravi di marrone intenso sulla lana mordanzata e i grassa chiari lasciando la mordanzatura. Se poi si rendono acidi i bagni, e meglio ancora si aggiunge 0,624 di cloruro di anilina ad una parte d'isopurpurato di potassa si ricavano i colori di granato di un bruno molto intenso.

Le acque madri derivanti dalla cristallizzazione dell'isopurpurato d'ammoniaca, con quello di lavatura, e con sale ammoniaco, concentrate a secco, formano una polvere bruna che si scioglie in giallo bruno, e tinge di un bel giallo canonella la lana non mordanzata e un grano di lagno splendente la seta.

Le tinte formate dalla detta acqua madre fecero sospettare il sospetto che oltre all'isopurpurato di ammoniaca vi si contenesse dell'acido picrico sudecomposto, onde si tentò di associare questo acido all'isopurpurato puro in un bagno per riprodurlo. Ma non si venne al effetto, e l'acido picrico aggiunto non modificò il colore finale che suole produrre l'isopurpurato da solo.

L'isopurpurato d'ammoniaca fu chiamato anche *isomurossido* per la somiglianza del colore e della composizione; tuttavia ne differisce per varii tratti, come fu osservato da Dollfus, che le proprietà dell'isopurpurato di potassa ottenuto con due quantità diverse di cianuro di potassio. La murossido passa ad un magnifico colore viola azzurro quando si tratta colla potassa caustica, mentre l'isopurpurato non soggiace a modificazione. L'isopurpurato bruciato dà tinte colore di polpo allorchè si mescola coll'ossido cobaltoso, e il sublimato corrosivo non ne agevola l'azione tintoria.

In altri casi si comporta come la murossido, per azione del vapore nel bagno che ne sono tinti passa dal colore granato al bruno, e molta similmente di colore per opera degli agenti riduttori.

Derivati dell'acido solfofenico — L'acido solfofenico e bisolfofenico si forma tra l'acido solforico concentrato e l'acido fenico, la mescolanza si scalda, ed a termine di 24 ore, quando l'acido solforico fosse in quantità sufficiente, non depone materia oleosa se gli si aggiunga dell'acqua. Si satura col carbonato di barita il liquido acido e si filtra, si evapora la soluzione di solfofenato di barita che cristallizza e che fornisce l'acido solfofenico quando dapprima si fanno scioglierne nell'alcole bollente i cristalli del solfofenato, si precipita poi la barita col mezzo dell'acido solforico.

Alcune goccie di percloruro di ferro producono un viola magnifico in una soluzione diluitissima di acido solfofenico, senza che fino ad ora tornasse possibile di valerne di tale reazione per tingere i tessuti.

Facendo agire a freddo del bioxido d'azoto sull'acido solfofenico, si hanno dei colori rossi, viola ed azzurri, a norma del grado di saturazione, ma non si conservano inalterati che per influenza degli acidi forti, volgono al giallo opalino diluendosi coll'acqua, passano ad un verde azzurro bellissimo aggiungendo ammoniaca, e dimostrano poca affinità per le fibre tessili. La altra materia colorante si forma tra l'acido solfofenico e l'ossido d'azoto. Si prendono 75 parti del primo e 15 del secondo, si mescolano e si scaldano a 130° si svolgono copiosi vapori d'ossido, ed si cessa dal bollire finchè tutto l'ossido non è sviluppato. Rimane una massa scilopposa di colore arancio che gli acidi fanno volgere al giallo vivo e gli alcali diluiti al rosso di fucsina.

Una soluzione acquosa di acido solfofenico fatta agire col nitrato di potassa, e scaldando a 100° fornisce un colore bruno che si riduce a consistenza di estratto per evaporazione della mescolanza. Detto colore bruno è solubile in 40 parti d'acqua, e tinge senza uopo di mordente la lana, la seta, le pelli e le penne (Alizarine).

Colori dell'acido fenico per ossidazione — *Rosolina e fenicina* — Hofmann trovò un bruno di acido fenico versando da 10 a 12 parti di un misto di acido nitrico e di acido solforico concentrati (occorrono 2 p. di acido solforico comune ed 1 p. di acido nitrico di 1,35) sopra una parte di acido fenico liquido e cristallizzato, operando a poco a poco, perchè la reazione è molto violenta, ed allora di evitare che la materia non si riscaldi. Si cessa allorchè l'aliquota porzione dell'acido carbonfenico non dà più sviluppo di vapori nitrosi pel contatto dell'acido fenico. Si diluisce il liquido acido in grande quantità d'acqua, con che si forma un precipitato bruno e resinoso, che si raccoglie, si lava e si secca. I lavacri sono lunghissimi, per la difficoltà

cità di togliere l'acido aderente al precipitato, che costituisce la *fenicrema*.

È una materia poco solubile nell'acqua fredda, insolubile affatto nella bollente, solubilissima nell'etere, nell'alcole e nell'acido acetico ed in quanto di più se contenga dell'acido tartarico, insolubile negli alcali e nelle terre alcaline caustiche. Scaldandola in liquidi in una massa nera simile a resina.

Come prodotto commerciale è prezioso, consta di due sostanze, una gialla e l'altra nera, tinge la seta e la lana senza mordenti, e il cotone mordanzato colle stannate di soda e col tannino, e fornisce dei toni del genere avana, più puri o più lustri di quelli che si hanno da una mescolanza di orcella e di estratto di legno. Possiede qualche analogia col modo di comportarsi del catù.

Un altra materia colorante bruna fu preparata da Aleksandry colla seguente: l'acido fenico in non lieve di soda o di ammoniaca caustica, con aggiungere un ipoclorito alla soluzione concentrata e riscaldare e con macerare leggermente per mezzo dell'acido cloridrico il liquido, che stando a sè era passato dal verde al bruno rupe. Se ne ha un bagno per tingere di bruno le stoffe senza uopo di mordente.

Altro bruno dall'acido fenico, derivante dall'ossidazione dell'acido solfofenico, è trovato da Affranio la descritto a pag. 82.

Bruno di fosfato di ferro trattato col cromato di potassa. — Il perclorato di ferro agendo sull'acido fenico, e posto a distillare a 130°, fornisce nella storta un olio denso, moderoso e cristallizzabile che è un fosfato di ferro, il quale distillato poi col cromato di potassa dà origine al *bromoterile*, che può essere trasformato in una materia colorante rossa, somigliante alla fucsina.

Questo bromoterile si può ottenere anche più semplicemente prendendo 126 parti di acido fenico, 93 parti di ambra e scaldando a 250°. La miscelanza si trasforma quasi interamente in bromoterile, la quale, sottoposta a distillazione coll'acido cloridrico, fornisce nei prodotti di condensazione il bromoterile, che si separa dall'acqua acida coll'apparenza di un olio.

Preparazione di varie colori col cromato dalla barba. — Brunnschweiger, facendo agire l'ammoniaca in istato nascente sul cromato di barba a temperatura di 180 a 220° ottenne un liquido di colore azzurro intenso ed un olio bruno verdognolo della densità di 0.945, che mescolato con una lessiva di soda caustica, della densità di 1.335, forma una massa densa, che, trattata cogli acidi e lavata con acqua, lascia una sostanza ossia di colore rosso violaceo, e capace di dare origine a diverse materie coloranti.

Noi non ci estenderemo sui prodotti ottenuti da Brunnschweiger, poichè non ci sembrano abbastanza bene definiti, rimandando il lettore, qualora volesse prenderne cognizione, al volume XXXI del Technologiste, pag. 300.

Applicazioni varie dei colori del catrame.

I colori che si estruggono dai varii prodotti immediati o mediati del catrame quali principalmente l'anilina, la naftalina e l'acido fenico, non solo si usano ampiamente nella tintura e nella stampa delle tele, ma furono eziandio applicati per altri modi nelle industrie. Non ci tratterremo qui ad esporre i processi varii con che detti colori si fissano sulle diverse maniere di fibre tessili, ora senza mordenti, ora con mordenti appropriati, dacchè ne sarà trattato opportunamente in TINTURA ed in STAMPA DELLE TELE, mentre daremo qualche cenno dell'uso che se ne fa per altre applicazioni di minore importanza.

Lacche di anilina. — In generale queste lacche si preparano prendendo del solfato di allumina neutralizzandolo col carbonato di soda fino al punto in cui darebbe un precipitato qualora si eccedesse coll'alcali, aggiungendo a detta soluzione il colore di anilina e precipitando col tannino. Tali lacche corrispondono ad una mescolanza intima di tannato di allumina e di tannato della sostanza colorante.

Dupouchy introduce acido benzoico artificiale nella preparazione di tali lacche, e ne ottiene un prodotto più bello sì per la finezza ed il lustro che per la potenza di coprire. L'azione dell'acido benzoico torna favorevole per ciò che, formando dei cotosali insolubili con l'allumina, divenne un mezzo precipitante per colori di anilina.

Bouvallet preparò diverse lacche nei modi seguenti: Per la lacca rossa trattò l'anilina col solfato di allumina e il tartarato di potassa e fece poscia intervenire l'ipoclorito di calce come ossidante. Per la lacca azzurra operò in modo analogo, ma sostituendo l'ossalato di potassa al tartarato. Per la lacca gialla trattò il solfato d'allumina colla stannato di soda.

Vibert e Dupouy procedettero in altra maniera, ecco sciogliere, cioè, 15 gr. di sapone in 100 c. c. di acqua calda, e aggiungere 6 decigrammi di colore viola od azzurro, sciolti nell'alcole, e così precipitarono il colore con stemperare nel liquido 25 gr. di allumina pura e gelatinosa già disseccata nella stufa.

Gaugey e Dupouy prepararono le lacche coll'olio ed un sapone alcalino, fatto col prendere da 120 a 150 parti di ciccioni del sego (sono il residuo della lavatura del sego), coprendoli con acqua, scaldandoli ad ebollizione per mezzo del vapore, aggiungendovi 100 parti di carbonato di soda del commercio a 80°, lasciando che la materia grassa si sciolga,

e poi decantando il liquido chiaro e raffreddato. Se ne valsero per precipitare le lacche della fucsina del viola e degli azzurri solubili, versandovi nella soluzione feltrata, fatta a caldo con 400 a 500 parti di acqua e 25 di allume, scaldando e ebollizione ed aggiungendovi una mezza parte di uno dei colori.

Incepsero ottenere lacche translucide di anilina facendone sciogliere direttamente a caldo i colori (eccettuata la fucsina, perchè si trasformerebbe in arsenito di Methouse) in una soluzione di gomma lacca fatta nell'alcole. Ne risultano specie di vernici che si possono mescolare sulla tavolozza coi colori ad olio, perchè questi non contengono del piombo, il quale opererebbe con azione distruggente.

Quanto alla fucsina, può aversi in lacca solubile o vernice, quando si sciolga dapprima nell'anilina a freddo e si unisca a soluzione fredda di gomma lacca fatta nell'anilina. Con questa lacca liquida si può dipingere in colori translucidi sul vetro e sulla porcellana, a cui aderiscono in modo perfetto.

Colori d'anilina in polvere per le carte dipinte e per la litografia. — Fino ad ora non si riuscì a preparare di tali colori che il rosso ed il viola, e si distinguono come meno per dire. Si sciolgono 10 gr. di rosanilina ed 1 gr. di rosso di anilina (specialmente quella varietà che si avvicina piuttosto alla scarlatto che al porpora) in un mezzo chil. di alcole di 95°. Si feltra il liquido e vi si stempera valendosi di un pennello di legno, tanto di amido puro di frumento, quanto ne può ricevere per essere una massa frabile, colorita con anilina. Col magnete, si pone la materia ben esposta entro stufa, e quando è secca si macina in polvere fina.

Valendosi tanto più intenso o più chiaro, si aumenterà o diminuirà la proporzione del rosso di anilina nell'alcole.

Per avere il viola si prepara dapprima la polvere rossa con 1/2 gr. soltanto di materia colorante, e si mescola la massa abbondante, ancora umida, con metà peso di oltremare di un tono cupo, poi si secca e si macina.

È da avvertire che queste polveri, sebbene forniscano dei bellissimi colori, sventuratamente non resistono a lungo all'azione della luce.

Colori d'anilina per l'impressione tipografica e litografica. — Per ottenere le cinabrine grasse o gli olii col rosso di anilina, si comincia a trattare la fucsina del commercio in una lescivia di soda diluita, affine di togliere l'acido arsenico, dacchè la fucsina è un arsenato di rosanilina, si lava il precipitato, si fa secare e poi si aggiunge all'acido nitrico ed all'acido nitrico fino in quantità tale, che l'acido grasso ne rimanga perfettamente intriso. Quando si adopera l'acido nitrico si deve avvertire che non sia in eccedenza, perchè renderebbe troppo lenta la disseccazione della vernice.

L'olcato e la stearato di rosanilina si sciolgono facilmente nei grassi e negli olii fini, che colorano di un rosso vivo, ed importa che ciò per la vernice, come quello di lino cotto, sieno privi affatto di piombo. Il colore così ottenuto non ha molta stabilità, per l'azione ridutrice delle materie grasse, ed la stessa paraffina, quantunque sia un corpo fornito di grande resistenza chimica, agisce come riduttrice.

Cogli altri colori d'anilina come i viola, gli azzurri, gli arancio e i verdi si trattano come fu detto per la fucsina, affine di averne separate le basi coloranti, e poi si lavano, si seccano e si mescolano coll'acido oleico. Fa d'uopo in questa preparazione aggiungere a poco a poco la base colorante in polvere finissima ed agitare ogni volta perchè non si formino grumi, e finchè sia discesa interamente, evitando di scaldare dacchè l'acido oleico caldo ingrasserebbe come ridutrice gagliardo e farebbe volgere il colore ad una tinta opaca.

Gli olcati dei colori d'anilina, preparati come fu detto, e ridotti a consistenza d'inchiostro si uniscono a poco a poco ed agitando sempre, alla vernice per la stampa litografica, che dev'essere densa al più possibile e priva di piombo.

Non è da tacere che i colori grassi di anilina hanno meno lustro e meno lucidezza delle lacche preparate coll'amido, e svaniscono presto ai raggi solari, nondimeno possono servire per carte, affiche, etichette ed altre stampe, che hanno breve durata e che solo rimangono esposte alla luce diffusa.

Uso della rosanilina per scoprire gli acidi grassi liberi. — Si prende la rosanilina estratta dalla fucsina col mezzo di un alcali, e come fu esposto nel paragrafo precedente, e si polverizza finemente facendola digerire nell'olio da esplorare, scaldato in bagno di sabbia. Si agita di quando in quando, e se l'olio è fresco, ma non mescolato coll'acido oleico, rimane incolore, ma se trovasi in istato di rancidimento, o fu mescolato artificialmente con un acido grasso, si colora pigliando un colore rossiccio, che va dal rosso fino al rosso di lampone. La facilità con che la rosanilina si scioglie nell'acido oleico ne fa scoprire la mescolanza in certe composizioni lubrificanti, che si fanno con gli olii pesanti del petrolio e un olio grasso di seme, come quello di navone. Siccome gli olii grassi neutri costano più che l'acido oleico, perciò incomincisi a valutare dell'acido grasso per la detta composizione, e ad esaminarlo si procede come segue.

Si fa una soluzione satura a freddo di rosanilina nell'alcole assoluto, se ne versano alcune goccie nella sostanza oleosa da saggiare, e si scalda a bagno maria fino a totale dissoluzione dell'alcole. Se vi ha dell'acido grasso libero la rosanilina rimane disciolta e produce colorazione, se non vi ne ha,

si separa e precipita, mentre la sostanza oleosa rimane sospesa.

Nero di anilina per marcare la biancheria. — Si preparano, come in seguito da descrivere, due soluzioni, una di rame e l'altra di anilina. La soluzione di rame si fa con 60 c. c. di acqua distillata, 8gr,52 di percloruro di rame cristallizzato, 10gr,64 di cloruro di sodio e 5gr,35 di sale ammoniaco; quella di anilina si compone con 60 c. c. di acqua distillata, 20 gr. di cloridrato d'anilina, 10 gr. di glicerina e 20 gr. di mucilagine di gomma arabica fatta con 1 parte di gomma e 2 parte di acqua.

Si prendono 4 parti della soluzione di anilina ed 1 parte della soluzione di rame e si mescolano a freddo poco prima di valersene, dacchè non si conserverebbero a lungo, poi si usa come inchiostro o per segnare colla penna, e per marcare con sigilli, lasciando poi all'aria per un dato tempo. La macchia apparisce dapprima di un verde pallido che passa al nero stando lungamente all'aria. Quando si voglia affrettare il passaggio del colore, si sovrappone ad un vaso in cui sia dell'acqua bollente, e poi vaporizzata si leva con acqua di sapone calda. Il nero così ottenuto resiste agli acidi ed alla lacuna, e se lo applicato in quantità sufficiente perchè passi da un lato all'altro del tessuto, non impedisce per questo regolarmente venga esposto alla lacuna col imbianchimento.

Inchiostri a base di fucsina. — Si fa sciogliere in un dato volume d'acqua una certa proporzione di fucsina, e vi si aggiunge dell'alcole per avvivare il colore, poi si addensa colla mucilagine o colla gomma.

Si possono anche fabbricare inchiostri azzurri e verdi procedendo, come fu detto, con colori corrispondenti di anilina.

Colori di anilina nella fotografia. — Ne fu già trattato precedentemente nel vol. II, pag. 201.

Tintura delle pelli con colori dal catrame. — Sorea ha fatto conoscere come la tintura delle pelli si possa avvantaggiare grandemente delle materie colorenti che si estraggono tanto dall'anilina, quanto dalla nafthina e dall'acido fenico, dacchè venne in pensiero di applicarle a tal uso. L'utile principale che se ne può ritrarre deriva dall'essere le pelli a bagno o fredde o tepide appena, mentre coi colori più conosciuti non si può lavorare che a temperatura elevata e coll'uso di mordenti, ovvero sono inapplicabili per la reazione che producono coi principi astringenti di cui è fatta la concia delle pelli stesse.

La fucsina, adoperata da sola in soluzione alcoolica diluita con acqua sulla pelle non mordenzata, vi si dà con quel rosso elegante che si è proprio, ed associata ad altri colori d'anilina forma quelle varietà di toni, d'onde si hanno i colori detti di moda.

L'azzurro di Lione è di una maggiore difficoltà, per essere solubile soltanto nell'alcole, ed applicabile in bagno come si è detto per la fucsina. Allorchè si voglia con esso tingere le pelli, loro si dà un bel fondo di cochiglia, e con una spugna vi si passerà dissopra una soluzione alcoolica concentrata della materia colorante.

Rispetto al viola, essendo composto di materia rossa e di materia azzurra, non formano in bagno che un colore disuguale, dacchè la materia azzurra precipita per la prima e la rossa successivamente.

Affine di ovviare a tale inconveniente, si dà un leggier fondo di cochiglia e di fucsina alle pelli, e poi si bagnano con una soluzione alcoolica della tinta di viola. È da avvertire che per questo caso e pel colore azzurro non si hanno tintore calde.

Quelle varietà di viola che si conoscono coi nomi di *dalia* *premiere* e *l'aurora* forniscono dei colori molto omogenei. I due primi, diluiti con acqua dalle loro soluzioni alcoolche, non precipitano, e però formano dei bagni di tintura opportuni per le pelli. La varietà l'*aurora* essendo sufficientemente solubile nell'acqua, serve benissimo. Per la loro solubilità, come si disse, si ottengono degli effetti notevoli, tanto più se il bagno in cui si hanno sia leggermente alcalino.

Cogli altri azzurri e cogli altri viola, coi verdi dell'anilina, cogli aranci, coi gialli, coi rossi e i bruni della nafthina, i quali per lo più sono solubili nell'alcole diluito, si ottengono dei colori puri e stabili sulla pelle, e l'indaco se ne impiegherà largamente.

Tintura de rosso dell'arancio, degli aranci, del carmi, del legno, della noce, della luna, della primula coll'acido picrico e la fucsina. — Pelher riuscì a tingere in scarlatto tale materia, valendosi di una mescolanza di acido picrico e di fucsina. Non mescola immediatamente le due sostanze, dacchè si decomporrebbero, ma previamente aggiunge ammoniaca ad una ed alla altra soluzione, e poi le mescola, e ne ottiene belle tinte dall'arancio chiaro fino al rosso azzurrognolo, secondo le proporzioni degl'ingredienti. La tinta non si manifesta se non dopo l'evaporazione dell'ammoniaca, onde occorre che si attenda qualche minuto affine di vederla apparire col pieno della sua bellezza. Per un colore medio si pigliano 4 grammi di acido picrico e si sciogliono in 250 c. c. di acqua bollente; nel liquido raffreddato si versano 8 gr. di ammoniaca. In altra parte si sciolgono 2 gr. di fucsina cristallizzata in 4,5 gr. di alcole, diluendo con 375 di acqua calda, e poi con 50 gr. di ammoniaca. Il rosso della fucsina si scioglie; lo si allora si unisce colla soluzione picrica, e si ha un bagno sufficiente per quattro o sei pelli di montone, a cui si applica in uno o due strati. Il avorio o l'osso devono essere mordenzati coll'acido nitrico o l'acido cloridrico. Il legno deve essere stato

spalmate con colla di farina. Si dà col pennello o per immersione, secondo i casi.

Aggiungendo gelatina al liquido, si forma un inchiostro rosso.

Tintura del corno e del legno con colori di anilina. — Il corno non è bianco quanto basta per applicargli de' colori chiari, però fa d'uopo previamente imbiancarne la superficie, valendosi di mordenti appropriati. Stubenrauch forma una poltiglia chiara con 3 parti di minio, 5 p. di calce viva e quanto basta di liscivia di potassa per la consistenza occorrente. Immergendovi il corno per 15 a 25 minuti, s'imbruna, perchè si forma del solfuro di piombo tra il minio e il zolfo appartenente alla composizione del corno stesso. Si toglie dall'immersione, si fabbrica con pannolina e poi si tuffa in bagno di acido cloridrico 1 parte ed acqua stillata 5 parti. L'acido cloridrico converte il solfuro di piombo in cloruro, e perciò il corno passa al bianco di latte. Si asciuga con segatura di legno.

Pel rosso si tuffa il corno imbianchito in soluzione tiepida, fatta con 25 parti di alcole ed 1 p. di fucsina diluita con acqua.

Pel viola si procede come pel rosso, tranne che si aggiunge un poco di sale di stagno.

Per l'azzurro si tiene il corno imbianchito in bagno tiepido che contenga allume, sale di stagno ed acido tartarico, l'immersione dura due ore; si trasporta in liquido di azzurro di anilina, preparato come il rosso.

Pel verde si fa il bagno col verde di anilina ed un poco di sale marino.

Volendo tingere il legno, si comincierà ad imbiancarlo con bagno d'ipoclorito di calce e sale di soda, tenendovelo per un ora, indi s'immerge nell'acido solforoso, si lava con acqua e si secca.

Pel rosso gli si dà un bagno di sapone, poscia di fucsina.

Pel viola si tiene il legno in bagno caldo di olio di oliva e di soda calcinata, e si tinge nel viola di anilina con si aggiunge un poco di sale di stagno.

Per l'azzurro si procede come pel viola.

Colori dal catrame di legno.

Fino ad ora si estrassero pochissime materie colorenti dai prodotti che si ottengono dalla distillazione secca del legno, sebbene non sia da dubitare che il creosoto di Reichenbach non ne possa produrre, a somiglianza dell'acido fenico, allorquando si vorrà ad esperimentare con quella varietà di maniera che si fece per l'acido fenico suddetto.

Azzurro del pitacallo. — Il pitacallo è una materia speciale che si estrae dal catrame di legno, separando da questo l'acido piroligneo, e sciogliendo nell'alcole la sostanza oleosa. Se decomponesi con acqua di barita il liquido alcolico, se ne avrà immediatamente un precipitato di colore bruno cupo, il quale, dopo la essiccazione, avrà l'aspetto di una materia azzurra, somigliante all'indaco, e che pel frigamento piglierà il riflesso del rame metallico.

Il pitacallo è senza odore e senza sapore, non si scioglie nell'acqua, ma vi rimane semplicemente sospeso, tanto che, feltrando l'acqua, rimane sulla carta. È solubile negli acidi, i quali lo fanno volgere al rosso, coll'acido acetico forma una soluzione di rosso intenso, d'onde può essere precipitato di nuovo in azzurro col mezzo di un alcali. La squisitezza con che tinge colore per opera di tenuissime quantità di acidi e di alcali, fece che Reichenbach lo proponesse come reattivo più sensibile dello stesso tornasole.

Non soffre alterazione di colore nè per influenza dell'aria nè della luce, di guisa che per la sua stabilità sarebbe prezioso nella tintura. Produce lacche di colore viola col sottacetate di piombo, col sali di stagno, coll'acetato di allumina e col solfato di rame ammoniacale.

Colori dalle acque del catrame di legno. — Nel 1851 Pettenkoffer si accorse che l'acido piroligneo per l'azione dell'ammoniaca e del percloruro di ferro insieme si colora di viola cupo, e Paali, trattando l'acido coll'etere solforico, ne ottenne una sostanza cristallizzabile in aghetti fini, solubilissima nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, e con caratteri dell'acido pirogallico, che poi, studiata meglio in appresso, mostrò di non essere diversa dall'acido pirocatechico, o pirocatechina, quale si estrae dalla distillazione del catechù, noto anche col nome di acido ossifenico.

Lefort, considerando alle facoltà coloranti di questo prodotto che si riscontra nel catrame di legno, pensò di ritrarne utile partito per averne colori da tingere e stampare le stoffe, e riuscì all'effetto di un grigio canarino, fornito di grandissima solidità.

L'acqua del catrame contiene 1 per 100 di acido ossifenico, e quando le si aggiunge del percloruro di ferro si colora di verde sporco, che passa al viola mediante la soda, la potassa o l'ammoniaca. Se poi non si aggiunge l'alcali, il verde sporco si fissa sulle fibre tessili, loro trasfondendo il colorino che dicemmo.

Si procede nell'operazione immergendo per più ore la matassa o la stoffa in una soluzione di percloruro di ferro al 20° circa, nello scopo di mordenzarle, e poichè furono fatte sgocciare abbastanza, si trasportano in recipiente pieno di acqua feltrata del catrame, preparata a caldo con una parte di catrame vegetale e 10 parti d'acqua da 60 ad 80° c. Passate più ore di macerazione, se ne toglie la materia tessile, si spreme, si lava con acqua in abbondanza, indi le si dà il sapone per togliere i principii odorosi e resinosi che le sono aderenti. La lacciva-

tura col sapone non guasta il tono della tinta, ammodo ne colore che resiste perfettamente.

La lana e la seta riservano meglio l'ossidonato di ferro che non fissano il cotone ed il lino.

Conclusione

Per quanto fu da noi, ci affaticammo di raccogliere ordinatamente in questo scritto tutto ciò che si riferisce all'importantissimo argomento dei multiplici colori che si ritraggono dai varii prodotti del catrame. Non sperammo di avere raggiunto lo scopo prefissoci, cioè di offrire per la prima volta insieme certi e ben disposti i dati pratici e tecnici che si passeggiano in proposito, e che possono tornare utili e graditi ai chimici ed agli industriali. Ci trovo anzitutto precisamente la confusione che si riscontra nei libri e nei periodici che prima di noi ne trattarono, le ambiguità di cui si sogliono circondare gli scrittori quando descrivono i processi, e talvolta anche le artificiali dimenticanze con cui tacciono qualche particolare, indispensabile a conoscere per rendere chiaro il modo con che si deve procedere.

Allorquando per quanto ci fu dato agli scritti originali tenemmo conto degli appunti e dei commenti fattivi da taluno, ci valemmo anche di quel poco che ci vennero fornendo le nostre poche cognizioni, e così ingegnammo di unire da un giuoco quasi inestricabile il meno infelicemente che ci fosse possibile. Rispetto alla nomenclatura per ogni colore e loro cadenze e varietà non trascurammo a quelli intento che avevamo desiderato, anzi tenemmo piuttosto di riferirla nominalmente come osservammo in qualche autore, di quello che porci nel caso di accumulare errori sopra errori. Per ora, frattanto, non ci è lecito di altro affermare, che se ci giovò qualche cosa fu in diligenza, e che nello stato delle nostre attuali forze non avremo mezzo di riuscire ad un lavoro di sufficiente perfezione.

CATRAME (VERNICI DI *schwarz farben*). — Con prodotto secondario che si ritraggono dalla distillazione del catrame del gas, principalmente nella parte solida bituminosa, o pece, e negli altri olii pesanti si fanno ottime vernici da coprire i lavori di ferro, a cui aderiscono grandemente, formandovi una spalmatura durissima, liscia e splendente.

A tal uopo si deve avere una caldaia di lamina di ferro col suo coperchio, collocata in lungo difuso da un tetto, e sul forno così disposto da essere scaldata dal di fuori. Conviene per la caldaia una forma cilindrica con fondo lievemente smusso. Si getta nella caldaia quel tanto di bitume che si vuol trasformare in vernice e che deve occuparle fino ai $^2/_3$ della capacità, indi si aggiunge un poco di olio pesante, con che si impedisce che si rammolli di nuovo. Occorre una temperatura piuttosto elevata per la fusione totale del bitume, e occorre anche che, dopo fuso, si lasci alquanto raffreddare prima di aggiungere la materia oleosa. Giova eziandio che questa si aggiunga in due volte, una porzione minore per agevolare la fusione, la maggiore quando la fusione fu compiuta, e quanto a pece e pesi, affinché il prodotto rimanga ben fluido. Per non oltrepassare la proporzione dell'olio, si deve di tratto in tratto levare un piccolo saggio dalla caldaia. Lasciare che raffreddi, indi mettetene in passaggio la consistenza necessaria.

Allorché si ne voglia preparare in quantità semplice, torna più comodo di distillare il catrame in un alambicco speciale, avente dimensioni minori di quegli apparecchi distillatorii che si usano per ricavare gli olii dal catrame, spingendo la distillazione fino al punto in cui cominciano a succedere gli olii pesanti agli olii leggieri. Se taglio il fondo, si lascia alquanto a raffreddare la materia, si apre il loro ad uomo dell'alambicco, si aggiunge dell'olio pesante, si rimescola accuratamente e si versa fuori la vernice finché appariscano ben fluida.

Le vernici di catrame preparate come si espose vengono ad un prezzo che non oltrepassa quello del catrame stesso, poichè si compongono di quelle porzioni che hanno meno valore, dacchè, come è noto, la parte del catrame di costo maggiore è costituita dagli olii leggieri.

Si applicano sulle pietre, sul legno e principalmente sul ferro, meglio che il bitume della distillazione del legno e meglio del bitume grezzo di Barbados, ed anche di quello che fu cotto, perchè esso può facilmente dissecativo, non si fondono e formano una spalmatura brillante. Occorrono da 24 a 48 ore per la loro dissecazione, e siccome rimangono in uno strato alquanto grossetto, non possono adoperarsi che pei lavori di ferro grossolano.

Volendone della qualità più fine, si dovrà stemperare la pece del catrame nell'olio leggiero, togliendo quella porzione che distilla per ultimo nella rettificazione degli olii leggieri. Se ne hanno dei prodotti applicabili ai lavori di ferro gentili che si disseccano in 4 a 6 ore, sono in intanto sottili, lucenti ed uniformi.

Per una vernice anche più fluida, in cambio dell'olio leggiero si adoprerà la nafta o petrolio di catrame, e quanto di costo minore, dapertutto aggiungendo in una volta una certa quantità d'olio leggiero ad intemperare il bitume per la nafta affinché la consistenza la raffreddato a sufficienza, agitando poscia accuratamente per lungo tempo perchè la nafta non si incorpora tanto facilmente colla vernice come fanno gli olii pesanti, e potrebbe succedere che per difetto di agitazione la materia bituminosa si ne separasse, depositandosi in uno strato raccolto al fondo.

Le tre qualità di vernice che abbiamo descritte

mano di grande giovamento e preferibile a molte altre

CATRAME (usi del) **PER CONSERVARE I MATERIALI DA COSTRUZIONE** (chim. tecn.). — Allo scopo di indurire e conservare le pietre ed altri materiali da costruzione, l'Hashimoto ottenne già da notevoli risultati applicando il catrame di pittasso, il quale penetra la porosità del materiale e del cemento, rendendo maggiore resistenza e assai più durata dell'ordinario. Ma si hanno dei casi in cui la saturazione non produce gli effetti desiderati, in ispecie allorchè si tratta di vecchie costruzioni, come nei muri che incominciarono a guastarsi per opera delle esalazioni ammoniacali o dell'umidità. In allora gli intonaci dei muri, sebbene indurita col catrame, non restano aderenti alla parte con cui sono sovrapposti, e col tempo si staccano e cadono, mentre l'alterazione progredisce progressivamente. Il modo che si scorge in un muro la conservazione di solcarlo, lo stesso Hashimoto suggerì di staccarne completamente l'arricciatura, inoculare profondamente le giunture del cemento, scaldare la parte col mezzo di una graticola mobile contenente del carbone e del coke in piena combustione, indi coprirvi uno strato di bitume del catrame di litantrace che sia caldo, si può pennellare. La parte del muro che furono così incatramate possono ricevere una nuova arricciatura, la quale aderendovi completamente, può essere intacata col vetro solubile, e così divenire dura e inalterabile.

L'uso del catrame deve per la conservazione delle costruzioni, lo estendere estese in altri casi, come per muri esterni delle fornaci in cui si decompone il sale da fabbricare la soda, di quelle in cui si torrefanno le pirite, si concentra l'acido solforico e si fanno altre operazioni d'onde si sviluppano delle emanazioni acide.

In Inghilterra, nelle fabbriche della soda, in cui l'acido cloridrico è condensato entro torri pneumatiche, porse di soda immediata di continuo da un filo d'acqua, si usa di impregnare per immersione le pietre o mattoni nel bitume caldo con cui si debbono costruire dette torri, affine d'impedire che esse corrano dall'acido. Si imbrattano pure per immersione nel bitume bollente le tegole con cui si coprono a tutte delle officine d'onde sfuggono di continuo vapori contenenti degli acidi.

Sembra non meno che il bitume indurito dal catrame del gas possa giovare per la conservazione di quegli edifici che rimangono esposti di continuo all'azione distruggente dei venti marini, essendosi osservato che valgono assai bene a tal uopo le materie grasse e le resinose, e sapendo che le resinose si accostano al di verno per certe proprietà alle bituminose. Ma per la maggior efficacia, l'Hashimoto crede opportuno che si abbiano da far sudare di bitume le pietre e mattoni fino ad una certa profondità dalla loro grossezza, e per conoscere come meglio si si possa riuscire, fece alcune esperienze, le quali estese anche a lavori di ritiro a quelli di terra cotta e di terra cruda ed anche di gesso. Fece dal bitume in una caldaia senza pressione, vi fece bollire per entro le pietre che se ne impregnarono molto profondamente, rendendole dure e di una perfetta impermeabilità. Co lavori di gesso con parte di pietra calcare ed anche di alabastro, operando a temperatura di 300° od anche di 400° ottenne un sollevamento profondo e l'indurimento, e in quanto al gesso non fece materiale che contenessero l'acqua d'idratazione, poichè questa a poco a poco si sviluppò nel bagno caldo bituminoso, e il bitume si sostituì in posto, tanto che, volendo poi estrarnelo coll'etere o nella benzina, non riuscì a ridurcegliervi completamente.

Formò non polvere di mattone smorzato e col bitume certe paste di fondità maggiore o minore, secondo la proporzione del bitume e che si possono foggiare ad una data forma, volendosi di materia adatte. L'acido di ferro, quale risulta dalla combustione della pirite, gli fornì il prodotto migliore, aggiungendolo con 1/3 in peso di bitume, perchè n'abbia una pasta di grande durezza e consistenza. Tali paste sono impermeabili e gioverebbero senza dubbio nelle costruzioni idrauliche, in ispecie nelle sottomurazioni, essendo dimostrato che i cementi anche migliori soggiacciono a gravi alterazioni dall'azione corrosiva delle acque salate.

Prova ulteriore pure ad assicurare che i mattoni infatti nel bitume fino a 300° si mostrarono molto resistenti nella costruzione delle cadute pel clima, rimontandole con un mastice di bitume.

CATRAME SOLFORATO (chim. tecn.). — Miscolanza di bitume e di solfo che si prepara fondendo insieme 2 p. di solfo comune e 3 di catrame solfoposto, finchè le due materie siano bene incorporate.

Resiste ad una umidità, all'acqua, e può adoperarsi efficacemente a conservare il legno, il ferro e le pietre dall'imputridire, dall'arruggiare e dalle alterazioni salose. Si applica a fuoco od in soluzione nel solfuro di carbonio, con pennello od altro mezzo di spalmatura.

CATRAME (farm.). — Fra le varie sorta di catrame che si conoscono in farmacia, sono usate la pece comune, il catrame di Norvegia e di legno resinoso, l'olio di Cadì e catrame liquido ottenuto dalla distillazione del pinaspro canadese e anche da altri generi della pianta anche che somministrano di giunipero, e il catrame di bitumature (legni resinosi). Queste sorta di catrame si adoperano per uso interno ed esterno come antisettici parassiticidi e contro le tisi polmonari, si adoperano per uso esterno facendone respirare i vapori che si ottengono agli ammalati, oppure sbattendoli con acqua calda e facendo bere la soluzione limpida che si ottiene, rimanendo appunto acqua di catrame

Estraendosi il gas il catrame solo, oppure mescolato con grasso sotto forma di unguento, gl'inglesi usano medicare alcune piaghe con scalar mescolato con grasso in tale proporzione da avere una polvere grigiastra. Però si preferisce l'uso del catrame in natura, poichè si è riconosciuto che la sua azione è dovuta specialmente ai creosoto ed ai fenolo che contengono, perciò ora si adoperano direttamente questi materiali invece del catrame, tanto più che l'odorato ora le fornisce abbastanza puro e a buon mercato.

CATTOTANNICO ACIDO o ACIDO DIMOTANNICO (*chim. pur.*) — Berzelius, che fu il primo a determinare esattamente la composizione chimica del catechù, ne estrasse un principio astringente che egli chiamò acido cattotannico o dimotannico, e che Gmelin poi chiamò acido catechico, oggi è però detto da tutti acido cattotannico, e di esso il catechù contiene da 25 a 54 per 100.

Preparazione. — All'infusione acquosa e concentrata di catechù si aggiunge un po' di acido solforico allungato, allo scopo di precipitare la materia colorante ed altre sostanze estranee, si decanta e si filtra, ed al liquido limpido si unisce acido solforico concentrato, che determina un abbondante sedimento. Questo si raccoglie sopra un filtro, si lava con acido solforico allungato, si comprime tra carta sugante, poi si sciogliere in acqua pura, si digerisce con carbonato piombico, si filtra, il liquido chiaro si evapora nel vuoto, e il residuo si purifica distillandolo in una miscela di etere ed alcool.

Vi è ancora un altro metodo per ottenere quante varietà di tannino, e consiste nell'esaurire con l'etere in polvere di catechù in un apparecchio a spostamento. Le prime goccie del liquido che si raccoglie sono incolore, poi divengono colorite, ed evaporando l'etere nel vuoto si ottiene un residuo perlato e gallinaceo.

Proprietà. — L'acido cattotannico si scioglie nell'acqua pura, ma poco nella soluzione acquosa di acido solforico; è solubile nell'alcool e nell'etere. Ha sapore astringente, precipita la soluzione di gelatina, dà precipitato verde grigiastro con i sali ferrici, ma non precipita il tartrato antimonico-potassico. Le soluzioni di questo corpo per il contatto dell'aria sono prontamente arrossamento, e poi coll'evaporazione lasciano un residuo insolubile. Dalla, come già vedemmo, credo, contro l'opinione di Neubauer, che in tal caso si formi della catechina. Dal calore esso è prima rammollito, poi trasformato in prodotto compromettente di aspetto oleoso e di colore giallo, ed in un liquido acquoso acre che precipita i sali ferrici in grigio verdastro, ed è colorito in bruno dagli alcali. I sali dell'acido cattotannico sono talmente facili ad alterarsi, che per ora non si possono ottenere allo stato puro, quello di potassio è solubilissimo, e si può avere in forma di estratto bruno amorfo, e quasi diafano, quelli degli altri metalli, in ispecie dei metalli terrosi e pesanti, sono poco o punto solubili.

Sembra che l'acido cattotannico per l'azione dell'acido solforico non formi glucosio come fa l'acido gallotannico (Strecker).

Per l'azione dell'acido solforico allungato sul catechù Sacc avrebbe ottenuto svolgimento di odore che ricordava l'odore di cannella, una materia bruna probabilmente costituita da catecorotino impuro, ed un liquido giallo, da cui ricavò tartarato di calce e di soda, non che dello zucchero di canna.

CATTU', TERRA CATTU' (*form.*). — Il *cattù*, la *terra cattù* usata nelle farmacie non è sempre di una sola qualità ed origine, perchè deriva da più parti di piante, ed essendo da piante che appartengono a famiglie molto distanti fra di loro. Si prepara comunemente nelle Indie facendo bollire nell'acqua il legno dell'*acacia catechu* di Willd. (famiglia delle leguminose) e evaporando ad estratto: in altri luoghi si bollono lungamente nell'acqua i frutti dell'*areca catechu* di Linneo (famiglia delle palme), e se ne hanno estratti diversi dalle decozioni successive, in altri luoghi ancora si fa l'estratto dal legno dell'*acacia* e dal frutto dell'*areca*, tutti insieme. Il cattù che si presenta in trova più spesso in commercio è quello del Pegù, che risulta puro e sufficiente, e sembra derivare dall'acacia.

Esso contiene essenzialmente di acido cattotannico, di catechina e di principio estrattivo, e si usa come tonico in piccole dose, e come astringente in dose maggiore. Ha sapore gradevole.

Si somministra in *polvere*, in *grani*, in *tavolette* o *pastiglie* in *estratto*, in *emulsione*, in *tintura* ed in vino ed *acetato*.

Codesse specie riputatissime le tavolette e pastiglie di cattù che si fanno a Bologna, non pel grato sapore, ma perchè correggono l'odore del fiato. Nei farmacologi francesi, principalmente nelle farmacopee del Déchampe e del Soubeiran, se ne pubblicò una ricetta, la quale, sebbene non perfettamente conforme all'originale di Bologna, tuttavolta merita di essere riferita, facendole seguire l'altra, quale si fu comunicata da persona che ne è in possesso. Si prende:

Estratto di radice di liquirizia fatto per infusione	gr. 100
Acqua	» 100

Si fa sciogliere l'estratto nell'acqua, a bagno-maria, e poi si aggiungono

Cattù in polvere	gr. 30
Gomma arabica	» 15

Si evapora a consistenza di estratto, e vi si incorpora

Mastice in polvere fina	gr	2
Cascarilla id.	»	2
Carbone vegetale pordrizzato	»	2
Iride fiorentina polverizzata	»	2

Si concentra la massa a consistenza di pasta, si aromatizza con

Essenza di menta inglese	goccie	2
Tintura d'ambra	»	5
— di muschio	»	5

Si cola su pietra di marmo inclinata, e si stende con cilindro fino alla grossezza di qualche millimetro, e quando sia raffreddata si frega con carta bibula affine di togliere l'olio dalla sua superficie, s'inumidisce lievissimamente e si stende sopra foglie d'argento, poi si lascia a seccare, e si taglia in istrisce molto strette, e queste in quadrettini o piccoli rombi.

La ricetta bolognese è alquanto diversa

Succo di liquerizia fina	gr.	20
Cattù	»	40
Gomma arabica	»	20

Si sciolgono con acqua e si riducono a consistenza di estratto, mentre si uniscono in altra parte:

Storace liquido	cent.	20
Cascarilla polverizzata finamente	»	5
Cannella id.	»	5
Chiodi di garofano id.	»	5

S'incorporano colla massa estrattiva, mescolando ben bene, e mercè l'applicazione di un blando calore, ed al bagno maria, e quando abbiasi la consistenza di pasta, si aromatizza con

Essenza di menta piperita	goccie	4

Si versa su pietra, si stende, s'inargenta e si taglia come fu detto di sopra.

Avendo voluto sperimentalmente assicurarci della bontà della esposta ricetta, preparammo le pastiglie di cattù seguendo scrupolosamente le prescrizioni riferite, e tosto ci avvedemmo, come l'aggiunta dello storace e delle altre droghe, più che giovare, torni nociva. Per la qual cosa ci restringemmo a preparare a bella posta il succo di liquerizia, facendo il decotto della radice di liquerizia, concentrandolo a bagno maria, facendo pure l'estratto acquoso della terra cattù, scelta tra le qualità migliori, incorporandovi la gomma arabica, e formando la pasta, che condocemmo alla debita consistenza, sempre operando a bagno maria, e in fine colando su pietra, stendendo, aromatizzando ed inargentando. Ne ottenemmo pastiglie da rivaleggiare colle più accreditate che si smerciano dalle fabbriche più reputate.

Le pastiglie di cattù colla magnesia si fanno prendendo:

Cattù in polvere	p.	1
Magnesia calcinata	»	2
Zucchero in polvere	»	15
Mucilagine di gomma adragante preparata con acqua di cannella	q.	b.

Se ne fa pastiglie, ciascuna delle quali contiene 5 centigr. di cattù e 10 centigr. di magnesia.

CATTU' (FALSIFICAZIONI DEL) (*chim. anal.*). — Si falsifica il *cattù* o *terra cattù* mescolandone delle qualità di meno valore colle più fine, oppure con estratti astringenti, o con fecola, o con terra argillosa rossa, o con sabbia, o con allume. Qui ci estendiamo di più nell'annoverare le falsificazioni del cattù, che non fosse a pag. 11, ciò domandando l'importanza dell'argomento.

Il cattù fino mescolato con altre di qualità inferiore o con estratti astringenti è di colore bruno, quasi nero, manca di quel sapore aggradevole e zuccherino che gli è speciale, e forma, in soluzione, un precipitato bruno col protacloruro di ferro, mentre il buon cattù ne darebbe uno di colore verde.

Quello falsificato con terra argillosa fornisce un residuo terroso del 10 per 100 almeno, quando sia incenerito; è solubile in proporzione più esigua nell'acqua, nell'alcole, nell'acido acetico e nel vino; non si liquefà in bocca come il puro.

Quello misto con fecola, trattato a freddo coll'acqua e poi coll'alcole, lascia un residuo che si tinge in azzurro coll'iodio. Esaminato col microscopio, si veggono i granelli amidacei, i quali passano all'azzurro mediante una gocciolina di tintura d'iodio.

Quello con sabbia mostra la frode allorchè si incenerisce, e quello con allume manifesta la materia eterogenea perchè se ne digerisca dapprima con ammoniaca la soluzione acquosa, indi si esplori col cloruro di bario. L'ammoniaca ne precipita l'allumina, e il cloruro di bario vi dimostra l'acido solforico.

Un cattù di buona qualità cede 58 per 100 di parti solubili all'etere, se di qualità bassa, non ne cede che 1 28 per 100, all'alcole bollente ne cede fino ad 84 od 89 per 100. Valendosi di questi dati, si potrà esaminare un dato cattù, e riconoscere a che varietà appartenga, ed avere indizio se sia stato falsificato con materie di natura non solubile nel liquido etereo.

Girardin consiglia, per riconoscere l'amido nel cattù, di trattarlo dapprima coll'alcole debole, indi ripigliare con acqua bollente il residuo che l'alcole non discioglie. L'amido forma colla coll'acqua, e saggiando coll'iodio, si ha il colorimento azzurro dell'iodure di amido.

Certe qualità di cattù (le brune) possono essere falsificate con mescervi del sangue, quando ciò fosse, il residuo che rimane dall'esaurimento dell'alcole

conterrebbe fibrina, solubile negli alcali e negli acidi, e che sparge odore di corno abbruciato allorchè si calcina.

Talvolta si trasforma il cattù giallo in cattù bruno fondendolo a blando calore ed aggiungendovi 1 per 100 di bicromato di potassa in polvere fina, poi versandolo in vasi di legno, dove forma una massa di un bruno nero, di frattura concoide, di sapore astringente, privo di quel delicato che ha il cattù giallo, e che si ammollisce in atmosfera umida. Si riconosce la frode col mezzo dell'incenerimento, perciocchè nella cenere ottenuta si trova l'ossido di cromo, riconoscibile col mezzo dei reattivi.

Riferiremo qui i modi diversi onde si comporta la soluzione acquosa di terra cattù con parecchi dei reattivi più usuali, dacchè se ne può trarre partito in caso di un'esplorazione per iscoprirne le falsificazioni.

Alcole	precipitato fioccoso abbondante.
Cloro	intorbida molto il liquido.
Gelatina	precipitato gelatinoso abbondante, di un bianco rosaugno.
Acidi deboli	rendono più chiara la soluzione.
Acidi concentrati	l'intorbidano o la precipitano.
Alcali solubili	la fanno volgere al rosso.
Acqua di calce	coloramento in giallo e precipitato.
Sali di allumina	la schiariscono e la ingialliscono.
Solfato ferroso	coloramento di un verde oliva.
Solfato ferrico	coloramento di un verde cupo.
Solfato di rame	coloramento di un verde olivo.
Acetato di rame	precipitato copioso, di un bruno nero.
Sali di piombo	precipitato di un grigio giallognolo.
Cloruro di stagno	precipitato di un giallo bruno, copiosissimo.
Percloruro di stagno	precipitato di un bianco giallognolo, copioso e che si dissipa quasi subito.
Bicloruro di mercurio	precipitato di un bruno chiaro.
Nitrato mercuroso	precipitato di un giallo bruno.
Bicromato di potassa	precipitato bruno, abbondante.
Tartaro emetico	intorbidamento, e precipitato bruno, scarso.
Sali di manganese	coloramento roseo.

CATTU' (*chim. tecn.*). — La terra cattù si usa in tintura, particolarmente nella stampa delle indiane, ed è solo dal principio del secolo che si cominciò a conoscerne l'importanza a tal uopo, e dal 1835 che si applicò con processi ragionati.

Contiene due sostanze speciali, di cui una gialla e colorante, che si fissa col mezzo dei mordenti, ed altra, la *catechina*, più o meno somigliante al tannino, la quale nell'ossidarsi diviene bruna ed insolubile, e produce tinte di colore marrone.

Se facciasi una soluzione di cattù nell'aceto, si addensi convenientemente, s'imprima e, dopo stampata, si esponga per dieci o dodici giorni in luogo caldo ed umido, i disegni andranno via via imbrunendo, e il colore diviene sì aderente alle fibre, da non aversi che pochi colori capaci di tale fissezza. Se poi alla soluzione di cattù si aggiunga sale ammoniaco ed un sale di rame (il primo a rendere il tessuto un po' igrometrico, e l'altro come ossidante), la trasformazione rimane singolarmente accelerata.

Altre volte si riesce allo stesso effetto tuffando la tela impressa in bagno leggiero di bicromato di potassa, che ossida pel suo acido cromico, e però converte la catechina in acido rubinico ed in acido giapponico, i quali si uniscono coll'ossido di cromo derivante dalla riduzione parziale dell'acido cromico, e danno nascimento a lacche fisse e di colore solidissimo, che rimangono aderenti alla fibra. In certi casi si passa la tela impressa in bagno di latte di calce: questo, come fanno gli alcali in contatto delle sostanze astringenti e dell'aria, affretta l'assorbimento dell'ossigeno, e quindi la comparsa del colore bruno che si vuole ottenere. Anche la vaporizzazione, ossia l'azione del vapore d'acqua calda, agevola l'azione dell'ossigeno atmosferico sulla catechina.

Non considerando al mezzo preferito per l'ossidazione della catechina, si è pur non meno sicuri che si finisce sempre con un'opera di assorbimento di ossigeno, e che se vuolsi rapido ed istantaneo, si dovrà scegliere fra gli acceleranti il più conveniente allo scopo, o mescendolo colla soluzione di catechù, ovvero applicandolo come bagno, posteriore alla stampa.

Per riserva, nella stampa dei disegni col catechù si fa uso o del tartarato di cromo che si addensa colla terra da pipe e l'amido torrefatto, o più spesso il citrato di soda, che resiste di più, e si toglie facilmente coi lavacri.

Un fondo colorito col catechù non si rimette a bianco con perfetta nettezza, cosa la quale dimostra quanto sia stabile il colore che se ne ottiene.

Si adopera ancora come colore di riserva negli azzurri di tino, e per modificare le tinte di robbia, ed in ispecie per le garanzine, quando si vogliono dei bei grigi e bei colori di tartara.

Schwartz opina che la materia gialla del catechù concorri alla produzione del bruno, se ne modifichi lievemente il tono.

Mescolata con diverse sostanze e con altri colori, sì per le stampe d'indiane che nelle tintorie, ne modifica le tinte in modo graderole, ingenerandone una varietà notevole.

Col sale ammoniaco ed il verde rame produce, come accennammo, i *marroni* ed i *colori di legno*, cupo e chiaro.

Coi sali di rame e di ferro, i *grigi*, gli *olive*, il *bronzato* e dei bruni più o meno scuri.

Coi sali di stagno, i *gialli paglerini* ed i *cannelli*.

Colla corteccia di salice ed il sandalo e il bicromato di potassa, de' *rossi schietti* e de' *rossi bruni*.

In Germania e nell'Inghilterra si adopera eziandio per la concia delle pelli, ne basta 1 chilogr. in cambio di 7 ad 8 chilogr. di quercia, e la concia si compie nel lasso di cinque giorni.

Newton, nel 1858, trovò che basta una tenue quantità di catù sciolto nelle acque comuni per impedire che formino incrostazioni sulle pareti delle caldaie a vapore.

L'acido catechuanico fu riconosciuto utile per trasfondere il sapore astringente ed un colore rosso stabile alle soluzioni di glucosio, posto a fermentare per averne dei vini artificiali. Forse potrebbe giovare a correggere i mosti e vini naturali poveri di sostanze astringenti.

CAUSTICI (*farm.*) — Sono detti caustici i medicamenti atti a disorganizzare i tessuti animali viventi, per azione chimica. I caustici più deboli si chiamano *cateretici*, i più forti, *escarotici*. Essi servono specialmente a distruggere alcuni virus, come il veleno della rabbia e quello dei serpenti, a distruggere tessuti troppo sviluppati, a modificare le superficie di piaghe, e servono come rivulsivi generali.

Fra i caustici vi hanno corpi semplici, esempio: bromo, iodioro; anidridi, esempio: anidride solforica, acidi, esempio: acido solforico, nitrico, acetico, alcali, esempio: potassa, ammoniaca, composti salini, esempio: cloruro o nitrato di mercurio, nitrato di argento, solfato di rame. Questi caustici alcune volte si usano soli, altra volta si usano mescolati fra di loro o con altra sostanza per moderarne l'efficacia e per comodità di applicazione.

Eccone alcuni esempi:

Polvere di Vienna.

Potassa caustica	p.	1
Calce viva in polvere, ottenuta calcinando l'idrate	»	1

Si mescolano insieme le due sostanze, e per adoperare il caustico si bagna con poche goccie di acqua per ridurlo in pasta.

Caustico del Canquoin.

Cloruro di zinco	p.	1
Farina di frumento	»	1

Si mescola il cloruro di zinco con minima quantità di acqua, poi si riduce in pasta colla farina, si fa seccare la pasta ridotta in pezzi e si conserva in recipienti ben chiusi. Si hanno le paste n° 2 e n° 3 adoperando due o tre parti di farina invece di una sola.

Pasta caustica di Plenck. — Si riduce in pasta omogenea l'allume deacquificato con sufficiente quantità di acido solforico. Se invece di acido monoidrato si adopera l'acido diluito con quattro volte il suo peso d'acqua, si ha la pasta caustica n° 2. Tanto la prima che la seconda si preparano solo al momento del bisogno e col liquido acido freddo.

CAUSTICITÀ (*chim. gen.*). — Qualità dei corpi carburanti, ma più specialmente si dice degli alcali e delle terre alcaline in istato d'idratazione. I chimici antichi chiamarono *alcali dolcificati* i carbonati degli ossidi alcalini. Rendere caustico un alcali, significa spogliarlo dell'acido carbonico con un reattivo appropriato, in modo da rendere libero l'alcali, in soluzione nell'acqua, da ridurre poi, quando occorre, in istato solido con evaporarne il solvente.

Gli alcali caustici posseggono un sapore urinoso potente; disorganizzano le materie animali svolgendo ammoniaca, distruggono eziandio le vegetali, in ispecie se vi contribuisce l'opera del calore; mutano il rosso al giallo della curcuma ed all'azzurro la lacca-muffa arrossata, attraggono con avidità il gas acido carbonico, si combinano cogli acidi sviluppando calore.

CAUTERII (*farm.*). — Sono irritazioni artificiali o prolungate che si producono in alcune regioni del corpo, mediante un'incisione o l'applicazione di un caustico o l'introduzione di un corpo estraneo nella ferita. Sono rimedii rivulsivi che si applicano lontano dalla sede del male, per distruggere un principio morboso che si trova in un altra parte del corpo, o del quale si teme la formazione, così i cauteri si praticano alla braccia nella malattia di petto, e alla nuca in quella degli occhi. Per mantenere a lungo l'irritazione si introduce una palettolina arrotondata entro la ferita, la quale poi si fasciа. Questa palettolina si cambiano una volta al giorno, e si fabbricano per le più colla radici o coi rizomi d'iride fio-

vestono lavorati al torno, ma talvolta si fanno anche con altri legni, con gomma elastica sola o mista con sughero di legno, sughero in polvere. Esse chiamansi talvolta anche piselli a scatole perchè in loro vece usavansi altrevolte i piselli secchi. Se si vuole ingenerare un'irritazione maggiore, si spalma la pallottolina con cantaridi o con estratto e con polvere di cimedra. Se il cantorio o fontanella è infiammata si medica con catapiasmi, ma nell'interno si producono carrucoscenze carnose si adoperano pallottoline ravvolte nell'allume calcinato.

CAVIALE (*chim. gen. ed econ. dom.*) — Sostanza alimentare che si compone delle uova marinate dello storione che si prepara in Russia principalmente, dove si usa a condire in cambio del burro e dell'olio d'oliva, come pure fanno i Turchi. Quando sia di buona qualità ha sapore gustoso, vivace, stimolante, per cui si suole annoverare tra le vivande dell'antipasto, nei giorni di magro è tra le pietanze consuete delle tavole modeste.

Nel Settentrione e nel Levante è copiosissimo, dicchè il pesce da cui si ritrae ne fornisce in abbondanza; una storione di circa 90 chilogr. aveva le ovaie del peso di 25 chilogr., cioè non molto al di sotto del terzo del suo peso totale.

Per prepararlo si fa passare attraverso un grosso setaccio, affine di separarne le parti membranoose, si raccoglie in tranghi, ove si salà con 3 parti di sale da cucina per 60 p. di ova. Scorsa un'ora di digestione nella salamoia, si getta la poltiglia su setaccio di maglia stretta, affinchè il liquido sgocciolo per intero, indi si pigia entro barili, che si chiudono accuratamente.

Altra maniera di assortimento consiste nello scovrire dagli ovi ciò che vi ha di eterogeneo, immergerli in forte salamoia e lasciarveli per mezz'ora, ammucchiandoli di tratto in tratto, con premerne qualcuno tra il pollice e l'indice affine di conoscere se n'esca sugo latteo, e quando non se ne vegga più toglierli dalla salamoia e stenderli su tele, affinchè si sgocciolino ben bene. Dopo ciò si comprimono entro macchette a foggia di cappuccio e si sospendono a pertiche. Sgrondati accuratamente, si versano in barili su cui sono pigiati da un uomo, che li preme coi piedi calzati di pelle. Si chiudono i barili e si spalmano di bitume affine di conservare il caviale lungamente. John ne fece l'analisi, e vi trovò:

Olio grasso, giallo e odoroso	4,3
Albumina solubile	0,2
Albumina insolubile	24,2
Sale marino con un po' di solfato di soda	6,7
Gelatina, bofato di calce o fosfato di ferro (all'incirca)	0,5
Acqua	64,5
	100,0

Il caviale sciolto al sapore verde sia per la consistenza che pel colore, pesante nel odore acuto, nauseoso, e sapore aspro e pungente, per cui si basta poca quantità mangiandolo col pane. Si suole condire con olio di oliva, che lo dolcifica.

In quasi tutto il litorale del Mediterraneo, ma specialmente nell'Egitto, in Sardegna, nella Dalmazia, ed in Francia a Martigues, si fa una specie di caviale cogli ovi dei *mugil cephalus* salandoli, premendoli fortemente fra tavole di legno, in modo da comporne una specie di focaccia, che si secca al sole e poi si chiude in ovinoli di terra od in vasi di vetro. Si usa per salse come l'altro, condiendolo nell'olio, coll'aceto e col sugo di limone.

CECE (*chim. agr.*). Vedi CICER ARIETINUM.

CEDRIO (*chim. tosc.*). Liquido pirogenico, che gli antichi estraevano per distillazione secca e combustione incompleta da certe piante, forse resinose, e di cui si valevano a rendere incorruttibili i cadaveri. Vuolsi che mentisse di arido prolungione grezzo, appare di vero idrocarburi in mescolanza, e che però sia pentanto da mescolghiere all'olio di *Cade* (vedi CEDRO *mas.*, *ferm.*).

Plinio nella sua *Storia naturale* ne descrive il modo di fabbricarlo, dicendo come si tagliasse l'albero in pezzetti, e poi si facesse cadere entro forni scaldati esternamente. Il primo liquido che ne uscivo, scorrevale come l'acqua, si denominava cedrio in Siria, e si raccoglieva prima della pece che poi si svolgeva nella distillazione.

Gli antichi Peruviani si valevano per l'imbalsamazione di una specie di cedrio, fatto coll'ardere in modi speciali da legni odorosi donanti agli idoli, e da cui togliendo la scorza, scorre un liquido di odore acutissimo, che poi si introduceva nel cadavere per la gola, con che diventava imputrescibile.

CEDRO (essenza di) (*chim. gen.*). — È l'olio essenziale del cedro medico e si estrae, per distillazione con acqua, dalla corteccia del frutto, od anche per via di spremitura. Ha l'aspetto di un liquido incolore o lievemente giallognolo, la densità di 0,840 a 0,850, deve a destra il piano di polarizzazione. Risulta quasi interamente da un idrocarburo $C^{20}H^{16}$ isomero coll'essenza di trementina, avente eguale la densità del vapore, e somigliandole per altre proprietà, tranne che ha il punto di ebollizione ad un grado un tantino più elevato, cioè a 173°. Tale idrocarburo si riconosce nell'essenza in due modificazioni diverse, perchè quella parte che distilla nel vuoto verso 55° possiede una densità di 0,8514 a 15°, il potere rotatorio $\alpha = + 56°,4$, e forma coll'acido cloridrico una mescolanza di bicloridrato solido e di bicloridrato liquido, mentre quella che distilla verso gli 80°, e costituisce almeno prodotto secondario, non dà mai mente che al bicloridrato cristallizzato, ed ha il potere rotatorio $[\alpha] = + 79°,5$.

L'essenza di cedro è quasi insolubile nell'acqua, si scioglie per 1 parte in 10 di alcool di 85°, ed in qualunque proporzione nell'alcool assoluto. Essa discioglie gli olii, le resine, il caucciù e la gutta-percha. È stabilissima: tanto che, scaldandola a 300° per un ora o due, non soggiace a modificazione di sorta, neppure nel suo potere rotatorio; e per tale qualità si può riconoscere se non la sua mescolata del essenza di trementina, perchè in tal caso, bollendola al calore, muta di potere rotatorio.

Esponendola alla luce si addensa e diventa viscosa, trasformandosi dall'ossigeno in ozone. Trattata col cloro, col bromo e coll'iodo reagisce con meno forza che non la essenza di trementina; coll'acido solforico concentrato e coll'acido fosforico anidro si trasforma in cimolene e terebene; nitrosata coll'acido nitrico, coll'acido nitroso e l'alcool nitroso produce $C^{20}H^{16},2HNO$, trattandola cogli acidi tartarico ed acetico e col fluoruro di boro è modificata in isomeri, come succede per l'essenza di trementina, distillata col bromuro e col cloruro di calcio fornisce del bromolarene e del cloralene.

Cloridrati di essenza di cedro — Allorchè si scioglie l'essenza nell'acido acetico o nell'acido solforico e vi si sovrapone del gas cloridrico fino a saturazione, si depongono alcuni cristalli fusibili a 100°, i quali talvolta si formano e talvolta no. Sono di monocloridrato secondo la formola $C^{20}H^{16},HCl$, volatilizzano senza decomposizione ed alta temperatura.

Per avere il bicloridrato $C^{20}H^{16},2HCl$, si prende dell'essenza rettificata o deodorata e si satura col gas cloridrico secco. Si dispone in cristalli che si spremono fra carta bibula ed a purificarli si fanno cristallizzare nell'alcool caldo o nell'etere.

Questo bicloridrato se ne conosce altra modificazione, di cui diremo in appresso è in prisma di quattro lamine, di odore aromatico, privo di potere rotatorio, di un peso specifico superiore a quello dell'acqua, insolubile in essa, solubile in 5,88 parti di alcool di 80°,6 a 14° centigr. Facendo a evaporare la soluzione alcoolica, il bicloridrato si altera parzialmente aggiungendovi dell'acqua, si depone in lamelle cristalline. È solubile negli olii bassi e volatili. Questo cloridrato è fusibile tra 43 e 44° e cristallizza nel raffreddarsi, si sublima a 50° senza soggiacere ad alterazione. Ed in verso 150° decomponendosi in parte e svolgendo dell'acido cloridrico e vapori di un olio che rimane liquido fino a 20°. Arde con difficoltà quando è scaldato in contatto dell'aria. Trattato col cloro quando è in fusione, dà origine al composto $C^{20}H^{16}Cl^2,2HCl$, a quale da Laurent fu chiamato cloridrato di alorcitrene.

Aggredendolo a freddo col nitrato d'argento e col nitrato di mercurio rimane decomposto, coll'acido di piombo reagisce soltanto a caldo, coll'acido solforico concentrato abbandona l'acido cloridrico, col potassio a freddo rigenera l'essenza di cedro, a caldo fornisce del citrene, distillato sulla calce o sulla potassa fornisce ugualmente del citrene.

L'altro bicloridrato di essenza di cedro è liquido, e rimane dall'essenza cloridrica d'onde cristallizzò il bicloridrato secondo. Secondo Caubene ancora una certa porzione del secondo, se mantenuto ad un freddo di —10° finchè deponga dei cristalli, onde si faccia per certo assai manifesto non crea calcare. Per tal modo si ha in forma di un olio mobile, privo di potere rotatorio, solubile nell'alcool, d'onde l'acqua lo separa sostituendovi una certa quantità di acido cloridrico.

Quando si sottopone all'azione del gas cloridrico si trasforma in masse cristalline, che è solubile nell'alcool caldo, d'onde non si depone di nuovo cristallizzato nel raffreddare.

Citropione — L'essenza di cedro quando è rettificata fornisce un residuo cristallino, che è un derivato di ossidazione dell'essenza stessa, e che fu detto citropione. Analizzandolo, Mahler vi trovò di carbonio 54,8, di idrogeno 9,2, di ossigeno 36,0. Berthelot, di carbonio 58,0, di idrogeno 7,5, di ossigeno 34,5. La troppa divergenza fra i numeri formati dalle due analisi impedisce che se ne possa stabilire la formola.

È in cristalli incolori e volatili, fondono a 48°, secondo a Mahler, al di sopra di 100°, secondo a Berthelot. Sono neutri, insolubili nell'acqua fredda, solubili con decrepitazione manifesta nell'acqua calda, solubili nell'alcool caldo, il quale quando ne è saturo, si rappigliano in gelatina nel raffreddare.

Citrene — È il prodotto della distillazione sulla calce o sulla potassa del bicloridrato di essenza di cedro, sulla quale è isomero. È liquido, sensibilmente mobile, con punto di bollitura a 165°, trasparente, incoloro, del peso specifico di 0,8569 e di una densità nel suo vapore di 4,73. Saturandolo col gas acido cloridrico forma un bicloridrato cristallizzabile, che differisce da quello dell'essenza, perchè mutato sulla luce polarizzata.

CEDRO (FALSIFICAZIONI DELL'ESSENZA DI) (*chim. anal.*). — Sagliene mescolarla coll'essenza di trementina. A scoprire la frode, se ne stilla una goccia sulla palma della mano e si confrica, svolgesi un odore trementinaceo manifesto.

Ma torna poi sicuro scaldarla a 300° per due ore in cannello chiuso e rovesciato, e indi esaminarla sulla luce polarizzata. Se non muta di potere rotatorio, è pura, se muta alquanto, contiene essenza di trementina.

CEDRO (CENERI DEL) (*chim. gen.*). — Abbiamo analisi delle ceneri del cedro fatta da Souchay, che si trovò

Potassa	39,39
Soda	3,56
Calce	12,87
Magnesia	3,67
Perossido di ferro	0,24
Acido isolimico	34,31
— solforico	3,30
Cloruro sodico	2,31
Silice	0,35
	100,00

CEDRO LIMIA o LIMI DI SPAGNA (essenza di) (*chim. gen.*). — I frutti del *citrus limonia*, la cui pianta cresce copiosa in Calabria e nella Sicilia, tramandano un odore molto soave, per i olii volatili che contengono nella loro scorza, odore che differisce da quello del limone e dell'arancio, e si accosta a quello del portogallo, sebbene sia più forte ed acuto.

De Luca estraendo l'essenza che se ne ottiene, la quale preparò per impromitura del guaio. L'ottenne di colore giallo intenso, ma distillandola l'ebbe scolorita nel collettore, e la materia colorante rimase nella storta. Le prime porzioni passarono tra 130 e 140°, e contenevano acqua, la seguente raccolta tra 140 e 190°, era priva di acqua. Tra 200 e 240° si svolsero dei vapori bianchi con odore empireumatico, lasciando un residuo bruno cupo nella storta. Le prime porzioni ed il residuo sottomettevano sostanze contaminate.

L'essenza distillata è limpida ed incolora, quella raccolta tra 140 e 190° possedeva la densità di 0,912 a 10° centigr. Rettificandola il punto di bollitura diviene stabile a 180° ed in allora la sua densità si ragguaglia a 0,853 a 40° centigr. È insolubile nell'acqua, a cui tuttavia trasfonde nello sbattimento un odore gradevole, si scioglie benissimo nel alcole, cognosciamente nel solfuro di carbonio e nell'etere. Ha per formula $C^{20}H^{16}$.

Trattata coll'alcole e coll'acido nitrico forma un idrato cristallizzabile, ma occorre un corto tempo. Coll'acido nitrico solo ed a caldo ragliese, si svolgono vapori nitrosi e si ingenerano materie resinose gialle. L'acido cloridrico gassoso e l'acido liquido concentrato le si combinano a temperatura ordinaria con produzione di un cloridrato cristallizzato, di odore speciale, fusibile a blando calore, e della formola $C^{20}H^{16}, 2HCl$. Sen a destra il piano di polarizzazione, ed è di +34 pel colore di passaggio.

CEDRO (*Citrus medica, fam.*). — Il cedro (o limone, deriva dall'India orientale, e vuolsi che sia la prima specie di arancio trapiantata in Europa. Si acclima benissimo nell'Europa meridionale, in Italia, Spagna, Provenza, e dà fiori numerosi, a grappoli di più grandezza di quelli dell'arancio, tinti di rosso violetto, con frutta ovale, di odore soave e fragrante, corteccia gialla all'esterno, bianca nell'interno, e la cui polpa si divide in spicchi abbondanti di sugo acido piacevole, con entro semi di sapore amarissimo, e il cui amaro deriva da un principio amaro, detto *limonina*.

La corteccia, che, oltre al sapore aromatico, è anche amara, possiede qualità tonche, carminative e stomatiche, e il sugo, quando sia edulcorato, compone una bevanda acidula, piacevole al palato, e dissetante e rinfrescante. L'acidità gli deriva dall'acido citrico.

Il *cedro romano* è una varietà singolare per la grossezza del frutto. Ha fiori piccoli, poco odorosi e violacei. I frutti sono grossi, perfettamente, di giallo pallido, lisci, terminati da un grosso tubercolo simile ad un capezzolo. Il sarcocarpo che avvolge la polpa è bianco, dolce, acerbo, la polpa è di un giallo bigio, ma sugo acidetto e quasi piacevole. I confettieri li usano, stante la loro notevole grossezza, per confetturli.

Il *cedro perretto*, comunemente a San Domingo, ha frutta piccole, perfettamente, di color giallo chiaro, lisci, con parenchima bianco e grosso, a polpa verdognola e poco acida, lasciati a maturare sulla pianta dall'autunno fino alla primavera successiva, rimanendo di profumo soavissimo.

Il *cedro limone* si ha in parecchie varietà, e si designano con tal nome gli aranci che somigliano per le foglie, i fiori ed anche i frutti al limone comune. La polpa, in cambio di essere acida, possiede sapore più o meno zuccherino, il frutto è perfettamente, grosso, leggiero, separato di scorza gialla pallida, liscia, i fiori vi sono disposti a mazzetti, grossi, viola al di fuori, di odore soavissimo, e simili a quelli del limone. Il parenchima del frutto è grosso, bianco, insipido, spugnoso; la polpa è verde, poco sugosa, e il sugo somiglia a quello degli aranci poco maturi. Vengono fiori e frutti per canditi, condimenti, ecc.

Per conservare i cedri e limoni, vuolsi che giovi la salamoia, ed acqua bene salata, e la sabbia, ed anche lo stenderli su tavole di pioppo e coprirli con campane di vetro.

Se ne fa l'idrolato, ed *acqua lattiginosa di cedro*, macerando per due giorni 150 parti di scorza del frutto con 3000 p. di acqua e 125 di alcole, e poscia distillando. Il *sciroppo* si fa col sugo (lasciato a schiarire feltrato e che si mesce, per 1 p. con 2 p. di zucchero ed un poco di citronecarro, ovvero, artificialmente, con 1000 p. di sciroppo di acido citrico e tartarico, e 15 p. di tintura del giallo della scorza, la *tintura* con 100 p. di giallo e 500 di alcole ad 80° centes., l'*elaeosaccaro*, confricando dei pezzi di zucchero in pani sul frutto intero, tanto da smorbare l'olio essenziale, e rasperdo di mano in mano

lo zucchero che ne è imbevuto, l'essenza, per la distillazione delle scorze dei frutti coll'acqua.

CEDRO (OSSI-) (*farm.*) — È il *juniperus oxycedrus*, albero di poca altezza, che cresce nel mezzogiorno di Europa, e che fornisce, per la combustione incompleta del suo legno, un olio nero e fetido, ricco di creosoto, che è il vero *olio di Cade*, a cui si attribuiscono qualità antiperiodiche molto apprezzate, e si usa come antiparassitario, vermifugo e odontalgico. Non è da confondere coll'olio di catrame, con che si suole falsificare, perchè non possiede proprietà medicinali tanto prossime da potersene concedere la scambievole sostituzione.

CEDRON (*farm.*) — Sono i semi del *simaba cedron*, albero della famiglia delle simarubee, che cresce nell'America meridionale. Fu lodato come rimedio eroico contro la rabbia ed il morso dei serpenti, ed anche come vermifugo ed antelmintico. Ruger, ch'ebbe a sperimentarli in varii casi di febbri periodiche, li trovò efficaci nella dose di 50 centigr. ad 1 gramma, con provocazione, talvolta, di nausea e di diarrea.

I semi di cedron sono della grossezza di una pera, lunghi da 2 a 3 centim. e larghi 1 centim., di colore giallo fulvo, piani da una parte, convessi dall'altra, di sapore amaro e senza odore. Trattati coll'etere, forniscono il proprio principio attivo, cui si diede il nome di cedrine.

CEFALOTO (*chim. gen.*) — Nome che fu dato da Cenerbo ad una sostanza grassa, gialla ed elastica, insolubile nell'alcole, ma solubile nell'etere, e che egli estrasse dal cervello. Fremy e Simon credono che sia un misto dei cerebrati di soda e di potassa, con tracce di acido oleico e di acido elaidoleico.

CELADONITE (sin. *Terra verde di Verona, Seladonite*; *Ichem. min.*). — È la sostanza amorfa e terrosa di color verde cupo, con varie gradazioni, che si estrae come materia colorante dalle roccie amigdaloidi del monte Baldo presso Verona. Fu analizzata dal Klaproth (an. I), e dal Delesse (an. II). Si trova in piccole masse sciogliose anche nelle roccie porosamiche del Tirolo, della valle di Fassa e dell'Islanda. Viene classata in appendice al gruppo dei pirosseni.

	I.	II.
Silice	53	51,25
Magnesia	2	3,98
Ossido ferroso	28	20,72
Allumina	—	7,25
Potassa	10	6,21
Soda	—	1,92
Acqua Perdita a 100°	6	0,67
	—	—
	99	100,00

CELERI (*Sedano, Apium graveolens*) (*chim. agr.*). — È una pianta coltivata largamente negli orti, ed è usata quale alimento e, meglio, come condimento a diverse pietanze in Italia, per cui, mentre il Linneo dava ad essa il nome scritto più sopra, il Tournefort invece la chiamava *apium dulce Italorum*. Porta essa una radice a fittone e fibrosa, nerastra al di fuori e bianca internamente, da cui escono delle foglie divise in tre lobulane pennatifide, sostenute da lunghi lati scanalati, ed uno o due caule alto da 20 a 25 centim., solcato e profondamente nodoso, le sue foglie inferiori picciolate ed opposte, le superiori sessili, cuneiformi e collocate alternativamente, i fiori nascono alle ascelle delle foglie, e talvolta alle sommità dei rami. Si crede indigeno delle maremme d'Italia, da cui fu trasportato nella coltivazione degli orti.

Selvatico, possiede un sapore amaro ed un odore disgustoso, d'onde il nome applicatogli dal sommo botanico svedese, ma coltivato coi metodi in uso presso i nostri ortolani prende un sapore assai gustoso ed un odore piacevole.

È il metodo col quale si coltiva che fa cangiare i componenti della pianta; ecco come in poche parole ci descrive tale sistema di coltivazione il reggiano conte Filippo Re.

« Vogliono i celeri un buon terreno, ricchissimo e ben diretto, domandano nella loro prima età diligenti sarchiature. Giunti alla grossezza del dito mignolo, si trasportano in fossi profondi 7 od 8 palmi, fatti in terra prima ben lavorata come si è detto, e si tengono distanti 10 a 15 dita ciascuno. Altri invece fanno dei solchi, e nelle porche intermedie mettono altri prodotti che maturano in estate, nella quale stagione bisogna spesso adacquarli, altrimenti sentono più ad imbiancare. Poi a poco a poco cominciano a dar terra alle piante, e si alza la medesima sino a non lasciar fuori che la cima. Per tal guisa imbiancano e si colgono ottimi da mangiare fino alla primavera. Alcuni li seppelliscono tutto ad un tratto, ma rimangono sempre di qualità inferiore ».

Durante il tempo in cui i fusti stanno sepolti nella terra e solo rimangono scoperte le foglie, avvi una reazione chimica singolare. Una porzione dei materiali di odore spiacevole, e tutta la clorofilla che renderebbe verdi anche i lati scanalati, non si formano, ed invece ha luogo la formazione di componenti speciali e diversi. Vogel, analizzando il celeri crescuto e coltivato così, vi rinvenne le seguenti materie:

Olio volatile incolore,
Olio grasso e clorofilla;
Solfo,
Bassorina;
Materia estrattiva e gomma;

Mannite;
Nitro e cloruro di potassio.

Questa analisi, oltre al dirci solo quali siano i corpi che si contengono nella pianta di cui parliamo, presenta anche il difetto di essere incompleta. Essa farebbe supporre che nel tessuto del celeri manchi la cellulosa, mentre ne forma almeno il 25 per 100 e più, e giova inoltre avvertire che non è la sola mannite quella la quale trovasi coll'analisi nei celeri cresciuto sotto terra, ma alla medesima mannite sta congiunta in dose abbastanza significante anche l'asparagina, come abbiamo potuto verificare nelle nostre esperienze istituite ultimamente sopra alcune piante coltivate nell'Orto addetto all'Istituto tecnico provinciale di Mantova.

Herepath ha analizzate le ceneri dei celeri, ed osservò che la pianta fresca lasciava 1,09 per 100 di ceneri, e la secca 16,27, ed era formata dai seguenti corpi

Acido solforico	1,09
— fosforico	14,39
Potassa	33,14
Soda	traccie
Cloruro di sodio	36,46
Calce	13,09
Magnesia, Sesquiossido di ferro	traccie
Silice	1,83
	100,00

Un'altra specie di apio, o celeri, di cui si tenta l'acclimazione attualmente, e fu tentata anche pochi anni fa, è l'*apios tuberosa*, scoperta dal Frenel nell'America settentrionale, e che si distingue, non per le foglie, ma per la radice, che è un tubere dolce e farinoso, di facile digestione ed assai nutriente. Payen, che analizzò la radice di questa pianta, confrontandone la composizione con quella della patata o pomo di terra, la trovò per molte ragioni superiore a quest'ultima, come può vedersi dai seguenti numeri che riportiamo:

	Patata	Apio tuberoso
Sostanza secca	25,6	42,40
Acqua	74,4	57,60
Materie azotate	1,7	4,50
Sostanze grasse	0,1	0,80
Amido, destrina, ecc	21,2	33,55
Cellulosa (compresa l'epidermide)	1,5	1,30
Sostanze minerali	1,1	2,25

Esaminando comparativamente queste due materie alimentari, si vede che quella dei celeri tuberoso è meglio azotata, contiene maggior copia di materie amidacee, zuccherine e grasse, ecc. Sarebbe pertanto desiderabile che questa pianta anch'essa si propagasse nei nostri orti, tanto più che il suo sapore ha qualche analogia con quello della castagna, ed è perciò assai più gustosa anche al palato della patata stessa.

CELESTINA (sin. *Stronziana solfata*, *Sicilianite*, *Schützite*) (*chim. min.*). — Il solfato di stronziana, *celestina*, cristallizza nel sistema trimetrico, offre stupende forme e magnifici gruppi di cristalli nitidi e voluminosi, ed è omeomorfo col solfato di barita (baritina) e col solfato di piombo (anglesite). Il suo prisma primitivo dà il valore di 104°,2 per i suoi spigoli laterali ottusi. Vi si compiono assai facilmente le sfaldature. Durezza = 3,. 3,5; peso specifico = 3,92. 3,97

Il minerale puro è incoloro. Talvolta è colorato in celeste, donde il suo nome, più raramente in rossiccio. Al cannello suol decrepitare prima di fondersi in una perla biancastra, colorando in rosso la fiamma. La massa fusa ha reazione alcalina. Colla soda si comporta come la baritina. È insolubile negli acidi.

I. *Varietà di Sicilia*, an. di Stromeyer, II. *Stessa varietà*, an. di Vauquelin. III. *Varietà di Dornbourg*, an. di Maddrell; IV. *Varietà di Fassa*, an. di Brandes.

	I.	II.	III.	IV.
SO^3	43,07	42	43,75	40,85
SrO	56,35	58	54,73	51,93
BaO	—	—	—	1,23
CaO	0,09	—	1,41	Selenite 1,83
Fe^2O^3	—		—	0,50
SiO^3	—	—	—	1,00
H^2O	0,18	—	—	—
	99,69	100	99,89	97,34

Si trova la celestina copiosamente associata al solfo, con gesso, ecc. nelle miniere solforiche della Sicilia. Più scarsa è in quelle della Romagna. Presso Bergamo accompagna l'anidrite. Nel Vicentino è in belle pseudomorfosi, per la fossilizzazione di conchiglie. A Strontian, nel Canadà, nel Tirolo, è fibrosa, celestognola. A Conilla in Ispagna forma parte delle marne sulfuree. La *celesto-barite* è la stessa cosa della barito-celestina già notata precedentemente.

CELLULE VEGETALI (*chim. gen.*). — Organi di struttura conforme ad una vescichetta gonfia od utricolo, formati di pareti proprie, ugualmente distesi per tutti i versi, con un vano nell'interno, che può essere o vuoto o contenente umori od altro, e che nel complesso del loro aggregato od aggiunzione pigliano il nome di *tessuto utricolare*.

Allorquando gli utricoli non si premono scambievolmente e possono svilupparsi liberamente hanno forma ellissoide o sferica (fig. 6), ma qualora siano

stretti insieme e si schiaccino, pigliano l'aspetto di poliedri, in questo caso, siccome nell'apparenza hanno l'aspetto degli alveoli di un alveare di api, ricevettero il nome di cellule (fig. 7).

I botanici chiamano *parenchima* il tessuto composto di cellule poliedre, e *merenchima* quello meno

Figura 6. Figura 7

tenace che risulta di utricoli ellissoidali o sferici. Per lo più le cellule ammaccate all'intorno assumono la somiglianza del cubo, del dodecaedro, della tavola, e del prisma di quattro facce, senza che in ogni caso rispondano ad una figura geometrica regolare, tanto che ne appaiono di curve da un lato e di piane dall'altro, quasi da sembrare tronchi di colonne sovrapposti (fig. 8). In altri casi, sviluppate inegualmente nei contorni, con rilievi ed incavi, appaiono a modo di ramificazione, specialmente dove possono svilupparsi liberamente, onde in allora si dicono *cellule ramose*, come se ne trova nelle piante acquatiche di organismo più semplice e nei peli.

Se le cellule fanno parte di un tessuto, in modo che si siano compresse fra loro, i rilievi della superficie somiglieranno più a gibbosità che a ramificazioni, e risponderanno quelli di una agli incavi della contigua, come si può vedere nelle foglie; potranno anche incontrarsi pe' rilievi, le cui punte

Figura 8 Figura 9.

saranno alquanto schiacciate nell'incontro, lasciando vacui od interstizi vuoti, come nella figura 9. Nei tessuti serrati non sono vacui; ne' flosci gl'interstizii sono numerosi, e in tal caso pigliano i nomi di meati *intracellulari*; in generale però non si hanno tessuti nei quali non appaiano de' meati, che poi diconsi *lacune* quando siano ampii, come nella detta figura 9, in cui gli estremi delle ramificazioni si toccano senza grave schiacciamento.

Le pareti delle cellule variano di aspetto: talvolta si mostrano formate di una membrana uniforme e continua; altre volte nelle membrane hanno dei punti, come nella figura 6 (*cellule punteggiate*), altre volte, delle linee brevi o trasversali od oblique (fig. 10; *cellule rigate*), ve ne ha con linee più cospicue nelle parti in cui la membrana molto si assottigliò, tanto da somigliare ad un reticolato regolare (fig. 11, *cellule reticolate*); le linee translucide corrispondono alle parti in cui la membrana interna rimase mancante, e le maglie opache, alle parti in cui la detta membrana rimane non lacera. In altri casi paiono avvolte da un filetto o da una tenue striscia che le gira all'intorno a spirale da un capo all'altro (fig. 12, *cellule a spirale*); se poi

Figura 10 Figura 11

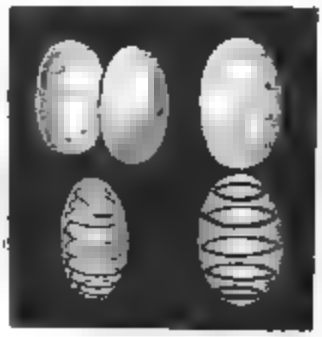


Figura 12. Figura 13.

le striscie hanno forma di anelli quasi orizzontali ed equidistanti (fig. 13), le cellule ricevono nome di *cellule annulari*.

L'osservazione accurata delle diverse cellule fece conoscere come tali apparenze non si riferiscano realmente a diverse qualità di cellule, dacchè si riscontrarono sulla medesima cellula ne' varii gradi del suo sviluppo. Nella sua prima formazione la cellula è un sacchettino di una membrana semplice, uniforme, continua, la cui sostanza, molle ed umida ne' primordii, va poi seccandosi e indurando, e può rimanere così fatta mutando solo di volume e di forma. Altre volte entro la membrana se ne svolge una seconda, differente, da quanto sembra, pel modo dello sviluppo, dacchè non si svolge a somiglianza di una tela continua, ma rimane interrotta di quando in quando. Nelle interruzioni la membrana interna, per essere interrotta, forma i trans-

lucidi o punteggiature od a linee nelle parti in cui s'incontra discontinua coll'interna, e gli ascari dove si sdoppia. Potrebbero supporre che le interruzioni le derivassero da uno sdiamento, se non che, bene osservando la marcabile regolarità onde appariscono, si è indotti a credere diversamente. La cellula cresce talvolta di grossezza per la formazione di una terza membrana entro la seconda, di una quarta entro la terza, e così di seguito, e per lo più la seconda le da stampo alla terza ed alle altre, onde ammanco le forme che accenno nelle sue interruzioni. La qual cosa tuttavolta non è costante, accadendo bene è cosa rara che le membrane terze piglino altre apparenze di chiari e scuri di che si si accorge col microscopio, se la cellula è trasparente, o dai punti più chiari se opaca. Certe cellule (*cellule porose* o *punteggiate*) contengono de' veri fori, che si formano nella membrana costante allorchè si vi assottigliando a poco a poco in certi punti, indi ritrae si la materia che vi vien meno, rimanendo un foro per cui l'interno della cellula comunica con quello di altra contigua, se ne vede in qualche muschio.

Caratteri chimici delle cellule epidermiche dei vegetali. — È difficile prepararle per lo studio analitico, dacchè sono collegate intimamente colla membrana epidermica che le copre, e colle cellule parenchimatose che si riscontrano al di sotto dalla epidermide, mentre contengono di frequente ad una sostanza colorante o materie albuminose.

Allorquando con mezzi meccanici si può separare con precisione l'epidermide dal tessuto sottostante, o che il tessuto si componga soltanto di cuticola e di cellule epidermiche, si può scorta insieme con una delle maniere seguenti:

1° Colla macerazione protratta si riesce a disgiungere la cuticola dalle cellule, ed allorquando si voglia la disgiunzione operata si versa il liquido su tela metallica di larga maglia, acciò ne di essa rimanga la membrana epidermica e le cellule passano coll'acqua. Lasciando il liquido in quiete e decantandolo, si hanno in posatura e indi si trattano coll'alcool, poi coll'etere, in appresso colla soluzione alcalina, ed in ultimo coll'acido nitrico.

2° Si macera colla mano l'epidermide o si fa bollire per qualche tempo nell'acido cloridrico diluito, il quale divide subitamente i due tessuti. Versando il tutto in setaccio di tela metallica nuova, le cellule passano di sotto nel liquido acido.

3° Si sottopone l'epidermide all'azione della potassa, che scioglie la cuticola e lascia indisciolte le cellule.

Comunque preparate, è raro che siano scolorite, dacchè contengono principi azotati, i quali acquistarono solubilità dai varii reagenti e si colorarono. Si bianchiscono coll'acido nitrico quasi concentrato, che discioglie le membrane fibrinose e non intacca le cellule che poi si levano e si hanno incolore.

Se le cellule epidermiche sono collegate colle sottoposte e non coperte di cuticola, come nell'epidermide delle radici e di certi grani, in allora giova l'acido cloridrico a separarle dalle parenchimatose, poichè queste vi si disciolgono, mentre le altre rimangono intatte.

La sostanza da cui sono costituite le cellule epidermiche fu denominata *dermosa*. È notevole per la sua grande resistenza ai reattivi che sciolgono e modificano quasi tutti gli altri principi immediati, onde sopporta a lungo l'azione dell'acido nitrico o dell'acido cloridrico concentrati, senza soffrire alterazione.

Caratteri chimici delle cellule sovrapposte. — L'indagine microscopica non basta a riconoscere le proprietà e i caratteri delle cellule del sovero, perchè paiono continue e di conformazione molto semplice, ma allorquando si sottopongono ai reattivi mostrano di risultare da due principi immediati, la suberina e la *fibrosa*, non vere sostanze grasse e colorenti che vi furono trovate dai Chevreul.

La potassa concentrata intacca le cellule sovrapposte, ne scioglie la suberina in istato quasi saponaceo, ma non altera la fibrosa.

L'acido nitrico in lunga dose non intacca la fibrosa, ma trasforma la suberina in una materia grassa, solubile negli alcali, nell'alcool e nell'etere.

Valendosi di uno dei due reattivi si giunge a togliere la suberina dalla fibrosa, la quale così preparata, si discioglie nell'acido solforico concentrato senza che la colori e possiede le qualità delle sostanze cellulosiche. La suberina poi sembra analoga alle cutose, che forma la membrana cuticolare od epidermica dei vegetali.

Caratteri chimici delle cellule corticali. — Sono a base di fibrosa, nè si disciolgono col reattivo cupro-ammonico se non modificato col mezzo degli acidi. L'acido solforico scioglie immediatamente le membrane cuticolari della corteccia, lasciando talvolta un residuo, d'onde può argomentarsi che la membrana sia coperta di un corpo estraneo, paragonabile alle membrane esterne che si riscontrano nelle fibre legnose e nei raggi medullari.

La purificazione delle cellule corticali è difficilissima, perchè non si possono esaurire completamente dalle sostanze verde ed azotate che sogliono contenere. Se poi sono macerate colla potassa, se allora, a farne la separazione, si trattano cogli acidi diluiti, che convertono la pectosa in pectina ed in acido pectico, oppure cogli alcali, che pure tolgono la pectosa, perchè la trasformano in pectate alcaline.

Caratteri chimici delle cellule dei raggi medullari. — Le membrane delle cellule dei raggi medullari constano essenzialmente di due principi

immediata, diventa fra di loro. Allungando il sottopongono all azione dell acido solforico concentrato, la parte si discioglie immediatamente come hanno le sostanze coll'amido; altra parte conservando la forma primitiva rimane indisciolta e assorbe di bruno. La parte sciolta è fibrosa, indecomposta fu detta *amidofibrosa* ed *amidocellulosa*. Aggredendola colla potassa caustica concentratissima l'amidofibrosa si scioglie, mentre la fibrosa non si fa, se stessa stessa così acido nitrico e agli ipoclorati. La fibrosa, in questo caso, resta sola e pura quando si verifica che si scioglie per intero nell acido solforico.

Caratteri chimici delle cellule parenchimatose — Sebbene i botanici opinino che sia identica la natura del tessuto parenchimatoso de midolla con quella dei raggi medullari, nondimeno i chimici dimostrarono che vi ha differenza, e di fatto il parenchima non si discioglie immediatamente nel liquido cupro-ammoniacale, ma vi si fa solubile per bollitura nell acqua, o per opera degli acidi, degli alcali e del calore a 150°, mentre la fibrosa si mostra più resistente alle dette reazioni. Inoltre le cellule dei midolla non paiono contenere materia che sia insolubile nell acido solforico e solubile nella potassa, nell acido nitrico o negl ipoclorati, perchè quando si trattano coll acido solforico, sia pur debole, si sciolgono per intero, o lasciano più insciolto un residuo lievissimo. Laonde dalla sostanza dei principi minerali possono considerarsi come formate di una sola sostanza, cui fu dato il nome di *parenchima*.

Caratteri chimici delle cellule dei frutti, foglie e radici — I caratteri dalla sovrapposizione di due membrane, una di cellulosa e l'altra di *pectina*. Trattandole colla potassa diluita la pectina si discioglie, mentre la cellulosa rimane indisciolta; col liquido cupro-ammoniacale si scioglie immediatamente e la pectina si trasforma in pectato di rame gelatinoso, sotto forma delle cellule, che formate poi acido pectico pure si aggredendo con un acido diluito per togliere l'eccesso di rame.

La cellulosa di queste cellule è facilmente a reagire al discioglie negli acidi minerali diluitissimi, o fa il cangiamento senza ritardo col liquido cupro-ammoniacale. Talvolta delle cellule consistono di cellulosa pura ed in alcuni si decomponono immediatamente col liquido cupro-ammoniacale, senza formare residuo notevole e senza molta cedere alla potassa diluita.

Caratteri chimici delle cellule del tessuto circolare dei funghi — Il tessuto dei funghi è una specie di feltro di cellule parte tondeggianti, parte allungate e congiunte a capo a capo a foggia di tubi. Sono solubili parzialmente nell acido solforico, nella potassa negl ipoclorati e negli acidi nitrico e cloridrico. Forse contengono anche della sostanza cellulosica. Il principio immediato di cui sono formate le dette *funghine* [illegible]

CELLULOSA ($C^{24}H^{20}O^{20}$ e $C^{36}H^{30}O^{30}$ *chim. geo.*). — Il corpo delle piante risulta formato dall insieme di un numero oltre ogni dire grandissimo di organi microscopici, che variando di forma si dicono cellule, fibre e vasi, tutti i quali però hanno sempre parete propria costituita per la massima parte da una materia cui Payen (1839-40) diede il nome di cellulosa, mentre nel interno essi contengono materie diverse, che si designano col nome complessivo di sostanze incrustanti o resti (Lignin). I tenerissimi germogli di tutte le piante quasi esclusivamente si compongono di cellulosa, la quale forma d altra parte il principale elemento organico delle piante crittogamiche, come dei licheni e dei funghi, ed è quasi che esclusivamente costituisce il tessuto carnoso dei cocomeri, dei delle frutta, non che il legno delle piante arboree. Da ciò viene che la cellulosa presenta proprietà molto diverse a seconda della pianta e dell organo, oppure dello stato di sviluppo in cui l uno e l altra si trova. I chimici frattanto non seppero fare di meglio che considerare come cellulosa materie quali che si offre il tessuto cellulare del midollo e di alcune gomme, ma può specialmente quella della delicata pelurie che involge il seme del cotone.

Anche nel corpo degli animali si rinvengono delle cellulose, ma non con grande diffusione come nelle piante. Forma è vero i muco nei degli articolati, in specie i mantello delle ascidie e delle frustule (Schmidt, Lersing e Kuchler), come pure la pelle dei bachi da seta (Payen), ma non si trovano negli animali di ordine superiore, tanto che nella pelle delle carpi (De Luca) ed in un caso presenta tali differenze dalle cellulose dei vegetali, che giustamente si considera come specie chimica distinta, e si designa col nome di tunicina.

Lasciando che non insistiamo di dare come Virchow [illegible] troppo indietro, di avere trovato che i corpuscoli da Purkinje scoperti nel cervello dell uomo, come gli strati superficiali delle pareti dei ventricoli cerebrali, non che la midolla spinale, sono, come la cellulosa, insolubili da la tintura d iodio e dall acido solforico, inoltre lo stesso fenomeno trovò in alcuni prodotti patologici una sostanza somigliante alla cellulosa, ma resta ancora da definire se realmente quella specie di cellulosa sia identica o no alla *tunicina*.

Nelle soluzioni di zucchero che contengono dell acido carbonico si forma un deposito mucilaginoso, cui Tuley attribuisce composizione e proprietà identiche alla cellulosa, cioè insolubile nel comune solvente, compresi gli alcali e gli acidi, diluiti delle reazioni proprie agli acidi, agli zuccheri ed alle gomme non che formazione di acido ossalico per mezzo dell acido nitrico.

Molte sostanze vegetali, che si considerano come

materie estranee, probabilmente non sono che cellulose impure: come la *pollulosa* estratta da polline delle piante e dal lycopodio; la *fungina* dai funghi, la *suberina* dal sughero, la *medullina* dalla midolla del sambuco e del girasole.

Fremy (1850) è però di avviso che i tessuti delle piante offrano nelle loro proprietà chimiche delle differenze tali che sia sopportabile ritenerli come formati da un nucleo sostanza più o meno aggregata più o meno microstata di materie estranee; differenze che secondo esso risponderebbero a diversi materiali che la cellulosa potrebbe presentare. Considera egli come *cellulosa vera e propria* quella che si scioglie nel reattivo cupro-ammoniaco e che compone il tessuto cellulare dei frutti e delle radici non che le fibre corticali; chiama invece *paracellulosa* la materia di cui sono formati le midolla ed i raggi medullari, la quale non si scioglie nel reattivo cupro-ammoniaco, ma solubilizzata rapidamente si scioglie nel reattivo cupro-ammoniaco, come nell'acido solforico e nell'acido cloridrico, ma rapidamente nella potassa caustica bollente.

Payen (1858) non crede impossibile che si possa giungere a riconoscere diverse sostanze nella cellulosa, ma i fatti allegati dal Fremy ad esso non paiono sufficienti per dimostrare che ciò sia già conseguito, quanto le fibre corticali non sono omogenee e le differenze che presenta la cellulosa a non parlare, possono dipendere dalla natura diversa e dalle sostanze di cui gli organi elementari sono lubrificati.

Preparazione — Per ottenere la cellulosa libera da ogni materia estranea si prende della vecchia biancheria del cotone, della mobilia di sambuco, oppure della canapa, del lino, della carta comune o carta di riso e si tratta con acqua dapprima, se pure si ne riconosce il bisogno, e successivamente con alcole ed etere, poi con acido diluito e con bicarbonato a caldo diluito. L'azione della quale si rende più efficace per mezzo del calore, quando si lava di nuovo si sospende nell'acqua e vi si fa gorgogliare una corrente di cloro, indi si tratta con acido solforico, ed in seguito con ammoniaca, con alcole ed etere e con acqua bollente, poi la materia si secca a 100°, ed allora si può considerare come cellulosa pura.

La carta da filtri di Swazie, detta carta di Berzelius, è costituita da cellulosa quasi pura, ed anche le cartucce di gommalacca (spongiose delle resine di pirite gommosa) può dare cellulosa pura ma ad oppure grande difficoltà, ma in generale è sempre malagevole trovare cellulosa pura da tessuto organico, quanto più i tessuti sono compatti e lignei e tanto maggiori sono le difficoltà che si hanno da vincere. Se è creduto di ottenere cellulosa pura lavando digerire i tessuti dei vegetali per quattordici giorni in una miscelanza di 3 parti di carbonato di potassa in 20 parti di acido nitrico a 1,16 di peso specifico (Schulze), ma si è trovato che il prodotto conteneva del loro.

Questo procedimento è stato testè modificato (1865) da Hermsberg di maniera da ottenere cellulosa pura affatto di cloro e più di quella che si ottiene con antico processo. Si fa macerare in vasi chiusi per dodici o quattordici giorni ad una temperatura che non superi 15° c. 1 parte di fieno di paglia od altra materia contenente cellulosa con 6 parti acqua, alcole ed etere, con 0,6 parte di carbonato di potassa e 12 parti di acido nitrico della densità 1,10 si allunga poi con acqua, si filtra, si lava dapprincipio con acqua fredda, poi con acqua calda, si fa digerire per tre quarti d'ora circa a 10° con una soluzione ammoniacale debole (ammoniaca liquida 1 p. acqua 50 p.), si filtra, si lava con ammoniaca fredda fino a che il liquido passa incolore, infine si lava con acqua fredda, con acqua calda, con alcole e con etere. Sembra che il prodotto contenga tuttavia piccole quantità di azoto e materie delle materie albuminoide che in esso ancora si trovano tenacemente aderenti.

Proprietà — La cellulosa del chimico è una sostanza bianca, insolubile in tutti i solventi neutri, compresi gli olii fissi e volatili, ed a freddo anche negli acidi e negli alcali allungati, la cui densità varia da 1,325 ad 1,25.

La proprietà veramente caratteristica della cellulosa si pone in mostra per mezzo del reattivo di Schweitzer (1858) formato di una soluzione di ossido di rame ammoniacale il quale la rigonfia poi la disgrega ed infine la discioglie. Tale reattivo si ottiene, secondo il suo scopritore, sciogliendo il solfato basico di rame nell'ammoniaca, ma si può ottenere dotato di maggiore azione solvente saturando l'ammoniaca concentrata con idrato di ossido di rame precipitato con la soda caustica dal solfato basico di rame ammoniacale, oppure agitando della limatura di rame con ammoniaca a contatto dell'aria. Sembra che sia la cellulosa nel reattivo cupro-ammoniaco, l'aggiunta di acqua, d'alcole di acido allungato od anche di sale comune, d'alcole di gomma e di destrina determina la precipitazione di una sostanza amorfa che ha la stessa composizione della cellulosa, ma col disseccarsi prende aspetto corneo, e se si lava con alcole si riduce in polvere, colla

tentare d'iodo si colorisce in violetto o in rosso vinoso, colore che con una goccia di acido solforoso o di cloruro di zinco volge al azzurro intenso (Schlossberger); si discioglie nell'acido cloridrico anche allungato e si trasforma in glucosio con maggiore prontezza della cellulosa ordinaria. Dalla soluzione della cellulosa nel reattivo di Schweitzer la potassa, la soda, la calce e la barite fanno deporre precipitati azzurri gelatinosi, rappresentati dalle formole

$$2(C^6H^{10}O^5)\bar{C}u\bar{K}^2O \qquad 2(C^6H^{10}O^5)\bar{C}uNa^2O$$

$$2(C^6H^{10}O^5)\bar{C}u\bar{B}aO \text{ (Mulder)},$$

con l'acetato di piombo formano una combinazione di cellulosa e di ossido piombico, con si attribuisce la formola $C^6H^{10}O^5PbO$, ma con maggiore probabilità si può ritenere che non ha costante composizione. Secondo Mulder la cellulosa formerebbe con l'ossido di rame ammoniacale un composto vero e proprio, ch'egli rappresenta colla formola

$$2(C^6H^{10}O^5)\bar{C}u(Az\bar{H}^4)^2O$$

La sua precipitazione dalla soluzione della cellulosa nel reattivo rapido ammoniacale tutto il rame e forma un liquido neutro che presenta i caratteri del liquido primitivo. La cellulosa non è rigenerata dalla soluzione ammoniacale di ossido di rame.

Il reattivo di Schweitzer presenta molti vantaggi per l'analisi dei tessuti delle piante, ma nel farne uso è necessario ricordarsi che la cellulosa non è la sola materia sciolta, essendo capace di sciogliersi, e che essa stessa comportasi variamente a seconda dello stato di aggregazione e di purezza in cui si trova.

Alla temperatura ordinaria ed allo stato di purezza la cellulosa non si altera punto per il contatto dell'aria, ma allo stato umido si ossida e si imputrisce a poco a poco perde di tenacità e subisce una specie di sofficizzazione convertendosi in materia amorfa, in ispecie a contatto di materia alcalina; se viene scaldata per qualche tempo diventa fragile, e finalmente si abbrunisce quasi come il sole. Esposta a temperatura sufficiente ed a contatto dell'aria la cellulosa brucia con fiamma splendente e mostra di idrocarburi gassosi che da essa si sviluppano. Distillando a secco il legno, che è essenzialmente costituito da cellulosa, si può raccogliere un misto dei seguenti gas e vapori: acido carbonico, ossido di carbonio, idrogeno, idrogeni carbonati, in ispecie etilene, propilene, poco butilene non che idrogeno protocarbonato ed alcuni suoi omologhi, acetilene, insieme con un poco di benzine, di toluene, di xilene e cumene, inoltre tracce di alcole metilico, di aldeide e di acetone. Nel liquido acquoso che distilla figura specialmente l'alcole metilico e l'acido acetico, non che il legnone, l'acetone, la piroacetina, l'etere acetico e l'acetato di ammonio. La materia nera e catramosa invece si compone di toluene, xilene, creosoto ed acido fenico, paraffina, nafthalina, pirene, retene, eupione, picamaro ed altre sostanze ancora non bene determinate.

La cellulosa ordinaria non riscalda immediatamente l'azione dell'acqua bollente, e passa quasi immutata attraverso gli organi digestivi degli animali; se è posta dentro immediata lungamente nell'acqua in bollitura, dà qualche prodotto solubile e nello stesso modo pare si comporti nello stomaco degli erbivori. Il cloro e gli ipocloriti attaccano la cellulosa idrata, convertendola in acido carbonico e prodotti clorati; e l'iodo non colora la cellulosa se essa è pura. L'acido cloridrico allungato e caldo discioglie solamente in parte la cellulosa, ma col tempo e coll'aiuto del calore lo stesso acido in stato di concentrazione la discioglie interamente, e dalla soluzione può, dopo breve tempo, coll'aggiungere acqua farsi precipitare di nuovo la cellulosa, ma se l'azione dell'acido e del calore è stata prolungata per più di un giorno, allora si trova interamente trasformata in glucosio.

L'acido azotico concentrato o mescolato con acido solforico trasforma la cellulosa in prodotti nitrosostatici (vedi più innanzi a pag. 105 e Pirossilina) quando sopra di essi agisce per pochi minuti; invece anche l'acido azotico allungato per azione prolungata si converte in acido ossalico e forse anche in acido saccarico, mentre cogli altri candidati, come cromato di potassa ed acido solforico, acido solforoso e biossido di manganese produce acido formico.

L'acido solforico concentrato può disciogliere la cellulosa pura senza colorarla, ma la trasforma dapprima in un corpo simile all'amido, da alcuno distinto col nome di *amidodo*, che l'acqua rigenera e non precipita e iodio colorisce in azzurro; poi formasi un corpo solubile che sembra destrina (legnodestrina o destrina del legno) ma è dotata di un potere rotatorio minore della ordinaria destrina, e nel tempo stesso se l'acido è concentrato, si produce un acido *cellulosico*. L'acido solfolignoso, i cui sali sono solubili, mentre quello di barite. Facendo agire per esempio 14 parti di acido solforico concentrato su 10 parti di cotone e di bambagia, e poco a poco si ottiene una poltiglia, e se si estrae e si lavora nel liquido si trova destrina e glucosio. Da ciò si crede che la produzione dell'acido solfolignoso provenga quella del glucosio, e di fatto si è osservato che l'acido solforico e il glucosio combinandosi danno luogo ad un acido che si è detto solfoglucico per ricordare l'origine, ma sembra identico all'acido solfolignoso, almeno come quanto finalmente si scinde in glucosio ed acido solforico.

La carta e una colla, in ispecie quella di Harmuhm,

che gran copia dovevano essere cellulosa quasi pura, prova a contatto dell'acido solforico diluito, ma non gelatine ed quale modificazione. Se si immerge un foglio di carta carta o di qualsiasi cotone per un minuto mezzo intimamente nell'acido solforico concentrato, oppure per uno o due minuti in un miscuglio fredda di 2 volumi di acido solforico concentrato e di 1 volume di acqua, e si lava lieto con acqua fredda, poi con acqua ammoniacale ed infine ancora si lava con acqua pura, la carta acquista rapidità, il colore, la semitrasparenza e la consistenza della carta pergamena, e perciò da chi riconobbe questo fatto (Figuier e Poumarède 1846), si chiamò cartapecora vegetale. Per tal modo la carta diviene cinque volte più tenace di quella che era prima, e si può nell'umido piegare in ogni senso senza romperla, ritrae umidità dall'aria, impiega non acqua, si presenta verdeggiante e pugnacemente, comechè oggi si adopera in molti di quegli usi nei quali prima si adoperava la cartapecora animale, della quale è, meno resistente, ma sopra questa ha il pregio di essere impotrescibile e non attaccata dalle tarme. La cartapecora vegetale, o carta pergamena che si vogliam chiamare, non lascia filtrare l'acqua, ma si lascia ben traversare per endosmosi, di qui altre numerose applicazioni di essa nelle esperienze di dialisi, come nella purificazione dei liquidi zuccherosi e nel chiarificamento dei sali, in larga scala posto in pratica da Dubrunfaut.

Nella carta pergamena non rimane traccia di acido solforico, e se per superfluità lavatura si rimanesse, non si potrebbe conservare a lungo. È completamente costituita dalle fibre della cellulosa pura e punto alterata, mentre della materia gommosa che si forma nel primo contatto dell'acido concentrato (vedi Cartapecora vegetale, chem. tecn. vol. III p. 902).

L'acido solforico allungato, al calore dell'ebollimento, a poco a poco converte la cellulosa in glucosio, una sifatta trasformazione in tempo più sollecitamente sotto forte pressione, e questo mezzo è dunque la materia organizzata.

L'acido fosforico e quasi tutti gli acidi minerali si comportano come l'acido solforico, e gli stessi acidi organici (Calvert), in ispecie l'acido oxalico, sono capaci di convertire una cellulosa alcune determinate sostanze vegetali, anche se meno allungati. Dunque, per tutti due vere che mettono di lino coloreato di una colonna col 4 p. 100 di acido oxalico, sono sottoposte all'azione del vapore di acqua per due ore circa, acidi perdono ogni tenacità, e si rompono ad ogni più piccola trazione. Anche di questi acidi dovrebbero si da trar profitto per rimpiazzare la lima dei tessuti, mediante degregando le fibre del cotone nel mezzo degli acidi minerali.

Il cloruro di zinco, sciolto nell'acqua, agisce nella stessa maniera dell'acido solforico, cioè trasforma la carta in pergamena, la cellulosa in amidone, che l'acido calcario e in seguito e poi in destrina e glucosio. Basta una soluzione di quel cloruro della densità 1.8 con 6 per 100 di ossido potassico e quantità sufficiente di acido nitrico, come ottimo reattivo della cellulosa nelle ricerche microscopiche. Il cloruro di stagno invece converte la carta ed tessuto di cotone, se si lo mescola a 165° c. circa sopra di essa.

Gli acidi liberi e molto meno allo stato di carbonato acidi in molt'acqua, sembra che non abbiano azione sensibile sopra la cellulosa, neppure a caldo, ma bollendo un tessuto di cotone entro un latte di calce, le fibre si indebolissono (Schwartz) se non si preserva convenientemente dal contatto dell'aria, cioè a indebolissono per azione delle sostanze che lentamente si condensano all'aria.

Gli acidi caustici concentrati fanno rigonfiare la cellulosa sotto a freddo, ma non la disgregano che superficialmente; i tessuti fatti con fibre vegetali per l'azione degli acidi caustici in soluzione concentrata diventano presto più deboli e più sottili, diminuiscono di superficie nel rapporto di 1 : , ad 1 : , e diventano atti a prendere colorazione più intensa che prima, mentre quel tessuto fatto importante per l'arte tintoria, scoperto da Persoz e ulteriormente applicato da Merver. In una lavatura di potassa e di soda 1.341 di peso specifico un tessuto di cotone si raggrinza molto nel tempo stesso che mostra dell'elasticità, e se si lava con acqua rimane una combinazione con la è attribuita la formula

$$C^{24}H^{20}O^{10}, K_2O + C^{24}H^{20}O^{10}, 6O$$

combinazione che l'acqua scomporrebbe immediatamente. Lasciando indurire cellulosa più dense ed atta a prendere più bella tinta dell'ordinaria.

La cellulosa scaldata a 120° con potassa caustica, convertita in una massa che trattata con acqua e poi neutralizzata, cede all'acqua un prodotto solubile a freddo nel liquido alcalino e farle a trasformarsi in zucchero (Peligot). Raccogliendo poi la tintoria parte liquida di cellulosa e di potassa caustica con poca acqua, si occupa ossigeno ed acido carbonico (Peligot), con 5 parti di alcali si produce acido oxalico (Gay Lussac). Questi alcali reagiscono in parte oggi a profitto per la preparazione dell'acido oxalico, facendo la lavata di sego con due parti proporzionali di soda o di potassa caustica ed un po' di acqua. Nella massa fusa si trova circa il 20 per 100 di acido oxalico, che si ottiene cristallizzato allo stato di oxalato di soda, trattando quella massa con acqua.

Una soluzione concentrata di acetato basico di piombo fa rigonfiare la cellulosa, stantechè questa si dissolve nell'acido metallico, e dopo prolungato contatto si forma il composto $[C^{24}H^{20}O^{10}]_2 PbO$

[illegible] la nitrato, nitrocotone e bolorino [illegible] mescolati mescolamente con acido solforico [illegible] e poi [illegible] dopo origine [illegible] la cellulosa a [illegible] tale, che portano a considerare la cellulosa come un acido trinitrico e forse meglio, [illegible] che si dovrebbe rappresentare sotto formola

$$C_{12}H_{17}O_{4}(OH)_{3} + 3HO = C_{12}H_{17}O_{4}(NO_{4})_{3} + 6HO,$$

come tra poco vedremo (vedi *Cellulosa nitrica* ed [illegible] a pag. 108).

Dai sali basici solubili la cellulosa può al grado della [illegible] precipitare composti insolubili [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] gli ossidi metallici [illegible] [illegible] nelle fibre della cellulosa. [illegible] degli ossidi [illegible] fibre vegetali [illegible] l'impregnazione dei tessuti [illegible] di lino e di canapa [illegible] per poter [illegible] [illegible] a vedersi, si è [illegible] di [illegible] la gelatina alla cellulosa, dopo averla impregnata [illegible] di una soluzione tannica.

Il [illegible] di [illegible] immediatamente la cellulosa in qualunque stato (carta, tela, legno) essa si trovi.

Se si [illegible] in un tubo un [illegible] di cellulosa pura (carta di filtro) e [illegible] i vapori sempre [illegible] che si sviluppano si condensano nella parte superiore del tubo sotto la forma di una bella materia [illegible] [illegible] e [illegible] 18% alla che [illegible] si può [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

mente dalla spontanea; e se si tratta di un tessuto si deve prima bene imbiancare. Le fibre del *phormium tenax* si colorerranno di rosso, mentre quelle di lino, di canapa e di cotone non presenteranno che una leggerissima colorazione. Si può anche immergere il tessuto per un minuto in una soluzione satura di cloro, ed umettarlo di poi con un leggero eccesso di ammoniaca: i fili del *phormium tenax* si colorano dapprima di rosso vivo, ed in un batter d'occhio divengono bruni (Vincent). Queste due ultime reazioni però non sono proprie esclusivamente del *phormium*, ma le sono ancora della canape, del cotone e di molte altre piante (Payen).

Prodotti di sostituzione della cellulosa. — La cellulosa dà luogo a varii prodotti di sostituzione, ma due ad essi non si conoscono sufficientemente bene che alcuni di quelli che provengono dalla sostituzione dell'idrogeno per opera del nitrile, ed uno per opera dell'acetile: egli è però verosimile che se ne potrebbero ottenere anche per mezzo del cloro.

Prodotti nitrosostituiti della cellulosa.

Cellulosa nitrica, nitrocellulosa (cotone-fulminante, pirossilina, eteroxilina) — Avendo Braconnot ottenuto la xanthina per la reazione dell'acido nitrico sopra l'amido, egli suppose che la medesima sostanza si producesse ancora trattando la cellulosa con lo stesso reagente, e Pelouze (1836), studiando con attenzione speciale il prodotto che si ottiene immergendo per qualche minuto secondo il cotone, la carta, ecc. nell'acido nitrico concentrato, notò che la cellulosa, conservando il suo aspetto esterno, acquistava la virtù di bruciare istantaneamente a mite temperatura. In seguito (1846) Schönbein richiamava l'attenzione degli scienziati e dei pratici sopra una materia esplosiva, di cui egli non indicava nè la natura, nè la maniera di preparazione, ma chiamava *cotone polvere*, e proponeva per surrogare alla polvere da guerra, come più energica di questa. L'annunzio destò talmente la curiosità dei chimici che in breve tempo, massime per opera di Otto di Brunswick, si ritrovò che la cellulosa impregnata di acido nitrico concentrato, lavata ed asciutta, somigliava tanto al *cotone-polvere* di Schönbein, da crederla una stessa cosa. Il chimico di Basilea pubblicò allora il suo metodo di preparazione, che consisteva nello immergere per qualche minuto il cotone in una mescolanza di acido nitrico concentrato ed acido solforico, mescolanza che era stata, qualche mese avanti, proposta da Knop e da altri chimici.

Oggi concordemente si dà il nome di *pirossilina* al prodotto che si ottiene trattando per breve tempo con acido nitrico concentrato e freddo il cotone cardato, non volendo con ciò significare che sia un composto ben definito e sempre uguale a se stesso: chè anzi, variando le condizioni si giunge ad ottenere prodotti diversi sì per la composizione, come per le proprietà. Molto verosimilmente la pirossilina è una mescolanza di diversi prodotti nitrosostituiti della cellulosa, cioè di

Trinitrocellulosa . . . $C^{24}H^{17}(AzO^2)^3O^{10}$,

Tetranitrocellulosa . $C^{24}H^{16}(AzO^2)^4O^{10}$,

Pentanitrocellulosa . $C^{24}H^{15}(AzO^2)^5O^{10}$,

Esanitrocellulosa . . $C^{24}H^{14}(AzO^2)^6O^{10}$.

Già sappiamo che la cellulosa si comporta come un alcole, e ben si comprende che il grado di sostituzione deve variare variando la maniera e le condizioni della preparazione, e con esse debbono variare le proprietà del prodotto. In ogni caso la reazione ha luogo secondo la formola generale

$$C^{24}H^{20}O^{10} + n(AzO^2.HO) = C^{24}H^{20-n}(AzO^2)^nO^{10} + n(H^2O).$$

Il cotone fulminante ha una composizione tale, che sembra, in generale, corrisponda alla pentanitrocellulosa, e qualche volta alla esanitrocellulosa. Da questi due ultimi termini di sostituzione si ottiene la tetranitrocellulosa sotto la forma di polvere bianca sciogliendo o l'uno o l'altro in una mescolanza di etere, alcole ed ammoniaca, ed aggiungendo acqua. La dinitrocellulosa poi si produce quando si fa agire sulla pirossilina il vapore di acqua. La trinitrocellulosa si forma immergendo più volte il cotone cardato in una mescolanza di 2 pesi molecolari di acido nitrico fumante, 2 pesi molecolari di acido solforico a 66° e 3 pesi molec. di acqua (Hadow): questo prodotto si scioglie nell'etere acetico ma non in un miscuglio di alcole ed etere. Se il liquido acido contenesse meno peso molecolare di più, Hadow crede che producesi un prodotto $C^{24}H^{18}(AzO^2)^4O^{10}$, che potrebbe essere anche un miscuglio di due sostanze diverse, ma gli si assegna per carattere specifico di sciogliersi in una mescolanza di etere e di alcole e di non sciogliersi nell'acido acetico cristallizzabile. Se poi il miscuglio acido contiene un peso molecolare di acqua di più allora si produce, secondo Hadow, un prodotto diverso da tutti gli altri, che potrebbe essere la xilodina di Glastdone, e non rappresentato colla formola $C^{24}H^{14}(AzO^2)^6O^{10}$, il quale, sebbene si sciolga interamente nell'etere o nell'acido acetico cristallizzabile, non è da credersi formato da un unica sostanza.

Vi hanno frattanto due qualità di cellulosa nitrica essenzialmente diverse: una molto esplosiva ed insolubile, che è il *cotone-fulminante* o *pirossilina*, l'altra poco esplosiva ma solubile nell'etere, ed è detta *eteroxilina*. Il primo si produce spingendo più

che si può la nitrificazione all'ultimo limite, l'altra limitandola ai primi gradi.

Si prepara il cotone fulminante sommergendo completamente del cotone cardato, ben netto ed asciutto, nell'acido azotico concentrato, o, meglio, in un miscuglio freddo di 1 parte di acido azotico (da 1,45 a 1,50 di densità) con 1 a 3 parti di acido solforico: dopo tre o più minuti si fa scolare il liquido acido, si spreme, e si lava il prodotto ripetutamente, ed infine si pone a soggiornare in acqua leggermente alcalina, e si rilava con acqua pura.

Pel cotone fulminante che si prepara in grande per le artiglierie si richiede cotone sterio; il quale si immerge in un misto di 1 parte di acido azotico e 3 parti di acido solforico, poi si spreme, si lascia per 48 ore in una nuova mescolanza acida, quindi si dibatte, si lava, si pone in una soluzione allungata di silicato di soda, si espone all'aria per un certo tempo, acciocchè l'acido carbonico faccia separare un silicato insolubile sul cotone fulminante, ed in fine colla lavatura si porta via tutto il sale di soda (Leuk).

La pirossilina così ottenuta, secondo Redtenbacher e Schrötter, sarebbe $C^{18}H^{14}(AzO^2)^6O^{10}$; secondo Pelouze e Maurey, $C^{18}H^{13}(AzO^2)^5O^{10}$.

Il cotone fulminante è un po' giallicio, ed al tatto si mostra un po' più duro del cotone ordinario, sfregato, si elettrizza fortemente, e nell'oscurità sfregato fra le dita diviene fosforescente, le singole fibre del cotone fulminante ben si distinguono al microscopio da quelle del cotone comune, giacchè colla luce polarizzata appariscono poco chiare, ed appena appena presentano colorazioni iridescenti girando il prisma di Nichol unito al microscopio. Il cotone fulminante non si scioglie nell'acqua, nell'alcole, nell'etere, nell'acido acetico, nel cloroformio, negli acidi allungati e negli alcali; ma si scioglie nell'etere acetico e nell'etere metilacetico, come pure si scioglie nell'ossido di rame ammoniacale, ed il liquido verde che si forma non è intorbidato dagli acidi, e se si acidula e si precipita il rame coll'idrogeno solforato, si ottiene un liquido giallo. L'ammoniaca discioglie la pirossilina colorandosi di giallo; bollendo, il liquido ammoniacale diviene bruno, si separa una sostanza azotata amorfa di colore bruno, mentre nel liquido rimane nitrato e nitrito ammonico.

Con un colpo di martello si fa violentemente esplodere la pirossilina sull'incudine: a mite calore spesso esplode, in ispecie se si trova sotto debole pressione. Il grado di calore a cui esplode può variare molto, delle volte l'esplosione avviene avanti a presso i 100° c.; ordinariamente ha luogo tra 140 e 180°, e sempre con facilità per il contatto di corpi infuocati. Nella rapida combustione del cotone polvere si forma acido carbonico, ossido di carbonio, idrogeno, biossido di azoto, acido azotoso, cianogeno ed idrogeno carbonato, secondo Hecker e Schmidt, un grammo di cotone fulminante produce 588 c. c. di gas a 0° e a 760 millim.; secondo Perrot e Teschenmacher, 483 c. c.

Per raccogliere i gas che si producono nella combustione della pirossilina si può fare uso di un eudiometro lungo un metro, ripieno di mercurio, e rovesciato sopra un bagno dello stesso metallo, sostenendo il cotone fulminante per mezzo di una spirale di platino alla parte superiore del tubo. Il bagotenente austriaco L. Von Karoly (1863) ha fatto l'analisi con tale eudiometro dei gas che si producono nel vuoto, ed ha osservato che la quantità del biossido di azoto che si forma sta in ragione inversa della pressione; tanto che può anche mancare.

Analisi dei gas prodotti (Von Karoly) *nella combustione del cotone fulminante.*

	Nel vuoto		Sotto una certa pressione	
	in vol.	in peso	in vol.	in peso
Ossido di carbonio	28,55	28,92	28,95	29,97
Acido carbonico	19,11	30,43	20,82	33,86
Idrogeno protocarbonato	11,17	6,47	7,24	4,28
Biossido d'azoto	8,83	9,59	—	—
Idrogeno	—	—	3,16	0,24
Azoto	8,56	8,71	12,67	13,16
Acqua	21,93	14,28	25,34	16,87
Carbone	1,85	1,60	1,62	1,62
			100,000	

In atmosfera molto rarefatta la combustione del cotone fulminante avviene lentamente, e pare vada spandendo dei fumi: se in tal caso la quantità della sostanza è piccola, e la rarefazione è massima, la combustione si manifesta con una specie di bagliore e fosforescenza verde attorno al cotone fulminante, che lentamente si scompone; se la pressione è di 2,5 centimetri, apparisce una luce gialla, e alla

pressione normale la fiamma che si produce è bruciante e gialla. Nell'ossigeno puro e ad una pressione superiore a 2 centimetri la combustione del cotone fulminante è istantanea, ed avviene con sviluppo di molta luce; tra 2 e 3 centimetri di pressione la fiamma è ancora molto vera, ma non istantanea, al di sotto di 2 centimetri la combustione è lenta ed è accompagnata da bagliore giallastro. Nel gas acido carbonico, ossido di carbonio e idrogeno il fenomeno avviene con fiammetta gialastra, e lo stesso avviene nell'azoto e nel gas idrogeno, ma questi due ultimi gas rendono assai lentamente la combustione, e pare tendano ad impedirla (Abel).

Il cotone polvere va soggetto per opera esclusiva delle proprie impurità, e si vuole da alcuni anche della luce, a scomporsi da per sè alla temperatura ordinaria, e sembra che il modo con cui la preparate e lavate influiscano molto sopra alterazione effetta, che dà luogo a sviluppo di biossido di azoto e vapori nitrosi, mentre si forma prima una materia polverulenta, poi una massa granulosa e sciropposa, in cui si trova acido ossalico e formico, materia gommosa (De Luca), acido idrosulfico, glucosio e idradina (Blondeau), e se la pirossilina fu preparata con carta Bursotina, appare ora ben solubile nell'etere; in quel residuo si trova ancora una materia gelatinosa, dell'acido pectico e parapectico (Ed. Divers, 1863). Sembra che la causa principale di questa scomposizione spontanea sia la una piccola quantità di acido libero che rimane nel cotone polvere, e questo meglio è lavato e più facile è conservarlo a lungo inalterato anche in climi caldi. Qualche volta la stessa scomposizione spontanea avviene istantaneamente con grande detonazione ed in molti luoghi fabbriche ed officine hanno sofferto grandi sventure. Giova sapere che 1 per 100 di carbonato sodico preserva il cotone fulminante da ogni alterazione (Abel).

Facendo agire dal vapore acqueo sopraccaldato nella pressione, formasi acido azotico, ed anche verso 100° si svolge acido azotoso ed azotico, mentre si forma bentracellulosa.

L'acido solforico concentrato a freddo discioglie il cotone fulminante più difficilmente della cellulosa, a temperatura elevata lo carbonizza sviluppando acido carbonico e biossido di azoto.

Trattando la pirossilina con acido solforico freddo ed impedendo ogni riscaldamento, tutta la materia si scioglie a poco alla volta, si svolge acido azotico e si forma un liquido sciropposo, che, saturato con carbonato di baryte, filtrato ed evaporato fino a secchezza, somministra una massa amorfa che possiede le proprietà del solfo baritico dell'acido solfolignico scoperto da Brunnemot (Gentb).

L'acido cloridrico bollente lo scioglie completamente. L'acido azotico della densità di 1,45 attacca il cotone fulminante e dà un nuovo prodotto nitrosostituito. Scaldato con lisciva di potassa o di soda caustica, si forma nitrito alcalino, saturando il liquido con acido acetico, sviluppasi biossido di azoto e resta in vista dell'acido ossalico, dell'acido tartarico, acido azotoso ed ammoniaca.

Una soluzione alcoolica di potassa mettesi acido azotico alla pirossilina, e coll'aggiunta dell'acqua precipitasi della trinitrocellulosa; se l'azione della stessa soluzione alcalica si prolunga molto, si rigenera la cellulosa. Anche il solfuro di potassio acido nell'alcole, come anche il cloruro e l'acetato ferroso rigenerano la cellulosa, il primo con sviluppo di biossido di azoto, gli altri due di ammoniaca.

La cellulosa rigenerata si scompone a 140°, come e quasi nello stesso modo del cotone fulminante, si discioglie nell'alcole unito a dell'etere, e nell'etere acetico, e dall'acido acetico è ridotta in una specie di gelatina, proprietà ben differenti da quelle della cellulosa, talmente che Blondeau suppone essa nel convertirsi in prodotto nitrosostituito subisca una profonda modificazione molecolare, consumile a quella che essa subisce per l'azione del calore o per quella degli acidi (pergamena vegetabile) e che egli chiama *fulminosa*. La fulminosa a 140° si scompone in acqua e carbone pirofoico, coll'acido nitrico dà luogo ad un derivato nitrosostituito, ma non è modificata nè dagli acidi, nè dagli alcali.

Il fluoruro di boro è assorbito dalla pirossilina senza che essa mostri di provare alterazione di sorta veruna.

Per l'azione dell'acido solforico e del mercurio tutto l'azoto del cotone fulminante si sviluppa allo stato di biossido d'azoto.

Facendo agire il gas ammoniaco sopra il cotone fulminante, si forma, secondo Blondeau (1865), una combinazione complessa che esso ritiene per cellulosinitroammonicamide, ma più verosimilmente è da credersi *trinitrotriammidocellulosa*

$$C^{18}H^{27}O^{7}(AzO^{2})^{3}(AzH^{2})^{3},$$

prima della quale si formerebbero altri composti intermedii. Siffatto prodotto nitroammoniacale si combina coll'acido cloridrico, come se fosse una base, e produce un composto $C^{18}H^{27}O^{7}(AzO^{2})^{3}(AzH^{2})^{3}HCl$ (?) anteriore quanto al cotone fulminante stesso, il quale si può ottenere ancora facendo bollire la pirossilina entro una soluzione di cloro ammoniaco. Nella detonazione del nuovo prodotto si produrrebbero ossido di carbonio, cianogeno, cloruro di ammonio, acido cloridrico, azoto, idrogeno e vapor d'acqua.

La trinitrotriammidocellulosa darebbe poi colla potassa un composto, che con un sale di piombo produrrebbe un precipitato amorfo

$$C^{18}H^{27}O^{7}(AzO^{2})^{3}(PbOAzH^{2})^{3},$$

e coll'idrogeno solforato dello stesso ammoniaco si otterrebbe il solfuro di nitrocellulosiammonide. Come è facile però rilevare, queste strane combinazioni complesse, scoperte dal signor Bondzan, meritano nuovi ed accurati studi avanti di essere definitivamente accettate come specie chimiche distinte.

L'ammoniaca sciolta nell'acqua agendo sulla pirossilina tra 40 e 50° c. la converte, secondo Spiller, in una massa rosso-bruna e fragile, invece la soluzione di sale ammoniaco bollente non l'altera per niente.

La pirossilina non è attaccata a freddo dal permanganato potassico, e perciò si adopera per filtrare la soluzione di questo sale, come altri liquidi corrosivi, in ispecie la lessiva alcaline o l'acido cromico, ma al calore dell'ebollizione si scompone dando origine a ossido potassico.

Il cotone fulminante di recente preparato, tenuto per un quarto d'ora immerso in una soluzione di clorato di potassio, sperimentato a 60° c., diviene esplosivo quanto il fulminato di argento (Caldwell).

I metalli alcalini fanno all'istante esplodere il cotone fulminante, anche se è ben asciutto, e se si evita ogni coadunazione la amalgame non godono di questa proprietà. L'arsenico polverizzato, mescolato al cotone fulminante, lo fa esplodere se si percuote la mescolanza (Scott).

La nitrocellulosa per la fotografia, o eterosilina che dir si voglia, come abbiamo detto, si scioglie in una mescolanza di etere ed alcole formando un solato che si chiama *collodione*. Non sappiamo però con certezza se la composizione chimica di questa nitrocellulosa sia identica e diversa da quella della pirossilina. Essa formasi principalmente quando la mescolanza di acido solforico ed azotico contiene un po' d'acqua e agisce a caldo sopra la cellulosa, come pure si produce quando si tratta il cotone con acido solforico e nitrato di potassio. La proporzione delle materie da adoperarsi sono 1 parte di acido azotico monoidrato e 1.5 parte di acido solforico a 66° con 0.5 parti di acqua se si vuol tenere il cotone nel liquido acido per varie ore, se invece il contatto deve durare pochi minuti, allora si prende la formola: 1 parte di acido azotico, 1 parte di acido solforico a 60° c. per una parte di cotone occorrono 35 a 50 parti di liquido acido. Quando nitrato di potassio, bisogna prenderne 4 parti, mentre con 3 parti di acido solforico ordinario ed altrettanto acido solforico fumante, scaldare il miscuglio fino verso 70° e quando immergervi il cotone per 5 a 10 minuti.

È inutile specificare le avvertenze da tenersi nel lavare in ogni caso il prodotto, essendo quelle stesse che occorrono per il cotone fulminante. Se vogliamo dell'eterosilina solubile nell'alcole assoluto bagnando dal cotone per cinque minuti in una mescolanza, riscaldata a 80° c., di 3 parti di acido azotico a 1.4 di densità con 4 parti di acido solforico, lavandolo ed asciugandolo alla temperatura ordinaria.

L'eterosilina possiede, in generale, le stesse proprietà della pirossilina, ma è meno esplosiva, perchè brucia con minor prontezza. Essa viene posta allo stato di soluzione alcoolico-eterea, cioè di collodione, che si ottiene prendendo 1 parte di eterosilina, 20 parti di alcole e 80 parti di etere, oppure 10 parti di alcole e 15 parti di etere; si può ottenere ancora facendo rigonfiare 1 parte di eterosilina con 10 parti di etere e poi completando la soluzione con 2 parti di alcole.

Cellulosa acetica, $C^{18}H^{16}(C^{4}H^{3}O)^{10}O^{10}$ — Berthelot, riscaldando in vasi chiusi per molti giorni della cellulosa con acido acetico cristallizzabile a 200° c., riconobbe che l'etere acetico corrispondente cioè la cellulosa acetica, si formava lentamente e con difficoltà; soltanto ottenne una piccola quantità di quel prodotto, ma non sufficiente per bene e minutamente studiarlo. Ma Schützenberger (1866) ottenne la stessa sostanza in breve tempo, sostituendo al acido acetico l'anidrida acetica. A 150° la carta e il cotone sono attaccati da quell'anidride, e tosto si forma un sciroppo spesso; se aggiunge dell'acqua e si raccolgono i fiocchi di materia che va depositandosi.

$$C^{18}H^{20}O^{10} + 6\left(\begin{matrix}C^{4}H^{3}O\\C^{4}H^{3}O\end{matrix}\Big\}O\right) = C^{18}H^{14}(C^{4}H^{3}O)^{6}O^{10} + 6(C^{4}H^{4}O,HO).$$

La cellulosa acetica è bianca, amorfa, insolubile nell'acqua e nell'alcole, ma solubile nell'acido acetico. Dalla potassa è scomposta e convertita nuovamente in cellulosa.

CELLULOSA NITRICA (*chim. tecn.*). Vedi Cellulosa e Pirossilina (*chim. tecn.*).

CEMBALI E TAM TAM CINESI (*chim. tecn.*). — Conforme ad una notizia che fu pubblicata dal valente sinologo Stanislao Julien negli *Annales de Chimie et de Physique* (tom. 34, anno 1833), apparve che i Cinesi fabbricano i loro cembali e tam-tam con una specie di bronzo, che riducono alla forma voluta martellandolo a caldo, ma il D'Arcet, nel detto periodico, negò la possibilità della cosa annunziata, avvertendo che, adoperandovisi una lega di 80 parti di rame e 20 p. di stagno tornava impossibile di lavorarla col martello, perchè fragilissima a freddo, lo è anche poi a caldo. Pretese il D'Arcet che il lavoro si facesse dando la tempra alla lega stessa e procedendo per questa via, fabbricò alcuni tam-tam e armonia pari di cembali. Colava il metallo nello stampo, ne toglieva le barbe,

e temprata come l'acciaio, ed allorchè riusciva necessario per l'immergerla rovente nell'acqua fredda, ne raddrizzava la forma col martello spianando a piccoli colpi. A comunicargli il tono voluto, ne forzava più o meno la tempera, e lo riscaldava e lo martellava fino al punto desiderato.

Bastava paragonare i veri cembali cinesi con quelli fatti da D'Arcet per avvedersi della differenza di fabbricazione e di qualità. Ed in vero nei cinesi appaiono i contrassegni di colpi di martello numerosi e violenti, da cui è manifesto che furono battuti a lungo e resa lega rammolita dal calore, vedesi il metallo fatto scorrere sotto i colpi dal centro alla periferia, ove è più grosso, mentre i cembali di D'Arcet sono privi di tali particolari. Inoltre i cinesi sono più sonori e quindi più apprezzati.

Champion, in un suo viaggio in Cina, trovandosi a Shang-Hai ebbe modo di osservare come colà si procede, e giustificò la notizia data dal Jacen, vide stendere il metallo a caldo, sotto il martello, con lavoro protratto per più ore, e modo dare la tempera allo strumento, dopo fin le Cantoni a Pieche, si sforzarono insieme ad un tare in ogni singolo particolare la fabbricazione originale, studiando le condizioni per riuscire sicuramente a lo scopo. Formarono una lega di 78 p. di rame e 22 di stagno, allineo di avere una lega anche più fragile della cinese (a ciò per comprovare la bontà del metodo), e la gettarono in piastre orizzontali di 23 millimetri di grossezza, valendosi di stampi di sabbia, in istrato non troppo sottile, dacchè notarono che, se lo strato fosse tenue, il disco risulterebbe non omogeneo e pieno di gonfiature, il che pure succede cogli stampi metallici, per la soverchia rapidità del raffreddamento.

Scaldati i dischi o piastre al rosso scuro, li lamineranno fino alla sottigliezza occorrente, taglieranno a caldo gli orli disuguali, e, tenendoli sempre scaldati al rosso scuro, li martelleranno con forti colpi, cominciando dal centro e salendo verso la periferia. Il martello si distese regolarmente e si attenuò nel centro, ma occorsero venti riscaldamenti circa alla detta temperatura per raggiungere lo scopo. Fecero cessare i colpi, per ogni volta che i dischi si erano raffreddati sotto il calore rosso, dacchè si sarebbero infranti qualora avessero trascurata tale precauzione, li temperarono, riscaldarono e martellarono di nuovo, levarono col martello le difformità dell'orlo, e li sottoposero alla tempera per una seconda volta.

Sovente si spende molto tempo nelle operazioni descritte, perchè consigliarono di martellare da cinque a sei dischi per volta. I cembali ottenuti non differivano punto dai cinesi nè per l'aspetto, nè per la sonorità. I tam-tam si fabbricano seguendo le medesime indicazioni.

CEMENTAZIONE (*chim. tecn.*) — Operazione mediante la quale si riduce il ferro dolce in acciaio. In quest'Opera dalla pagina 13 alla 16 del vol. 1°, fu esposto quale siano le opinioni prevalenti sulla formazione dell'acciaio ed a pag. 27 e seg. fu detto in quali e varii modi si cementi il ferro, laonde qui non aggiungeremo che alcuni particolari sulla cementazione non accennati in quei luoghi.

Di varii sono gli avvisi dei pratici sul carbone più opportuno per cementare il ferro, in generale si preferisce il carbone dolce, quello che è più duro (di scorz o di guaiaco), che si riduce in polvere grossa, e si setaccia per separarne la fina, creduta più nociva che utile, e in ultimo si mesce con un poco di cenere e di sale marino. Non si conosce peranco a che giovi la cenere, quanto al sale marino, sembra che torni utile, perchè aetta il ferro col mezzo del cloro, ed impedisce al silicio di combinarsi col ferro, dando origine ad un silicato alcalino molto fusibile. Se il sale marino abbonda, l'acciaio diventa troppo duro ed agro. A Coeuve si adopera il manitrace di Charleroi, soppestato e senza mistura; nel Yorkshire si fa uso di un carbone in cui predomina quello di querce.

Altri propose di cementare il ferro circondando le chiere, che poi s'introducono nella fornace di cementazione, colla seguente composizione:

Carbone di legno polverizzato	33
Argilla molto silicamosa	33
Carbonato di calce o ceneri di legno .	33
Carbonato di potassa o di soda	1
	100,0

Vuolsi che l'acciaio ottenutone agguagli il migliore di Germania.

Per cemento degli ornamenti da canna di archibugio si adopera la fuligine dei camini di casa, che si bagna con urina, e che si stratifica in ampia marmitta di ghisa, coi pezzi del metallo frammisto, e in scalda al rosso in forno apposito per tre ore, dopo avere intanto sul recipiente un coperchio, valendosi, a luto, dell'argilla.

Dopo la calcinazione i pezzi si tuffano nell'acqua fredda.

Si ottiene un acciaiatura artificiale fregando sulla lamina di ferro rovente un crustallo di ferrocianuro di potassio.

La *cementazione superficiale* si fa quando si ha da aumentare la durezza di un dato acciaio. Per ciò fare si arroventa al calore bianco, per quattro a cinque ore, il pezzo ravvolto da lamatura di ferro, procedendo per tal modo nelle lastre di acciaio su cui si vuole eseguire un incisione.

CEMENTI E CALCI IDRAULICHE (*chim. tecn.*). —

Loro classificazioni. — Trattando delle calci grasse e magre, si disse che la calce allorquando contiene notevoli quantità di silice ed allumina prende il nome di calce idraulica o cemento. Oltre a questi due elementi, la pietra da calce idraulica può contenere magnesia, ferro, manganese, potassa e soda, ma sempre come elementi accessori, se si eccettui la magnesia nei calcari dolomitici, i quali devono essere considerati a parte. Vicat propose di classificare le calci idrauliche ed i cementi secondo la quantità di argilla silicea che contengono. Si può aver così a colpo d'occhio un'idea approssimativa dell'importanza che hanno le varie proporzioni di calcare ed argilla, ma il grado di cottura, lo stato di coesione e la quantità degli elementi accessori possono mutare considerevolmente le qualità idrauliche. Una classificazione meno larga e incerta, ma che si avvicina assai a quella di Vicat ed è facile a ritenersi, è la seguente:

Quantità d'argilla silicea contenuta	Qualità della calce o cemento			
	mediocremente idraulica	idraulica ordinaria	eminentemente idraulica	cemento ordinario
Per cento di carbonato di calce prima della cottura.	10	20	25	—
Per cento di calce caustica dopo la cottura	22	33	44	40 a 80

Si capisce facilmente che questa classificazione ha molto dell'arbitrario, in natura non avendosi classi distinte, bensì una serie di pietre da calce che passano per gradi continui da una proporzione all'altra, tuttavia è utile averla in mente, purchè non si dimentichi il suo vero significato.

Vi sono poi i calcari magnesiferi che escono interamente da cotali classificazioni. Quando quei calcari contengono una quantità di carbonato di magnesia che può arrivare al venticinque per cento, e contengono un decimo d'argilla o più, forniscono delle eccellenti calci idrauliche, e non calci magre aeree, come fanno d'ordinario allorchè manca l'argilla.

A dimostrare entro quali limiti siano da ritenersi i numeri della precedente tabella, daremo nelle seguenti i risultati dell'analisi di varie pietre da calce idraulica e cemento, e la qualità del loro prodotto.

Composizione delle calci idrauliche, dei cementi, e delle pietre con le quali si fabbricano.

Calci	Argilla per 100 parti di carbonato di calce	Carbonato di calce	Carbonato di magnesia	Argilla	Sabbia di quarzo ed argilla	Silice gelatinosa	Silice	Allumina	Silice, allumina, acido di ferro e carbonio	Carbonato di manganese	Carbonato di ferro	Pirite di ferro	Ossido di ferro	Potassa e soda	Acqua	Perdita dell'analisi
Calce mediocremente idraulica ed idraulica ordinaria.																
Tufo di Vitry (Nièvre)	10,06	90	*	*	*	*	6,20	3,40	*	*	*	*	0,40	*	*	*
Calcare di Vaugy (Loire), lamellare, giallastro, pieno d'ammoniti e conchiglie	5,56	90	5	*	*	*	*	*	5	*	*	*	*	*	*	*
Calcare giurassico di Chaulnay presso Meaux, compatto, giallo pallido, a grani piccoli . .	8,74	89,20	3	7,80	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Composizione delle calci idrauliche, dei cementi, e delle pietre con le quali si fabbricano.

Calci	Argilla per 100 parti di carbonato di calce	Carbonato di calce	Carbonato di magnesia	Argilla	Sabbia di quarzo ed argilla	Silice gelatinosa	Silice	Allumina	Silice allumina ossido di ferro e carbonio	Carbonato di manganese	Carbonato di ferro	Pirite di ferro	Ossido di ferro	Potassa e soda	Acqua	Perdita dell'analisi
Calce mediocremente idraulica ed idraulica ordinaria																
Calcare di Digne (Dura) sodo grigio scuro con nuclei di spato calcare, contenente grafite	10,11	89	2	»	»	»	»	»	9	»	»	»	»	»	»	»
Calcare di Sougy (Nièvre) contenente grafite	12 33	88	»	»	»	»	6 85	4	»	»	»	»	1 15	»	»	»
Calcare di Saint Germain (Ain)	6,21	87	0,50	5,40	»	»	»	»	»	»	»	»	7 10	»	»	»
Calcare di Nimes (Gard)	10,46	86	5	9	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Calcare giurassico di Saint-Germain, compatto, grigio scuro, a vene di calcare bianco lamellare colorato da materia carbonacea nella quantità del due per cento	6,52	85,80	0,40	5 60	»	»	»	»	2 carb	»	»	20	»	»	»	»
Calcare giurassico di Bigna, grigio chiaro, a grani pressochè terroso	18,07	83	2	15	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Calcare di Theil (Ardèche)	18,13	82,70	»	»	15	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,2	1,10
Calcare di Champ-Vert (Nièvre) giallo	20 57	82,63	»	»	»	»	11	6	»	»	»	»	0 37	»	»	»
Calcare marnoso di Baralgue (Lot) grigio turchino	10,45	82 25	»	»	»	»	10,50	5 50	»	»	»	»	1,71	»	»	0,04
Calcare marnoso di Poids de fer (Nièvre)	19,40	82	»	»	»	»	8,96	7	»	»	»	»	2.04	»	»	»
Calcare di Echoisy (Charente) colore ardesia turchina	18,18	80,30	2,60	14.60	»	»	»	»	»	»	0 58	0,80	»	0,12	1	»
Calcare di Badou (Bouches du Rhone) grigio chiaro, compatto, omogeneo	23,37	76,60	»	»	»	15,30	»	2 60	»	»	»	»	»	»	4 50	1,00
Calcare di Pompéan (Ille et Vilaine) grossolano	17,80	75,83	9	»	»	»	9,50	4	»	»	»	»	1,67	»	»	»
Calcare di Quy (Loire inférieure) grossolano e compatto	10,72	74,60	17,40	»	»	»	4,90	3,10	»	»	»	»	»	»	»	»
Calcare dolomitico di Parigi, terroso, grigio giallastro, o bruno	10,71	51,33	40 91	5,50	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2 20	»
Calci eminentemente idrauliche																
Calcare di Nismes (Gard) giallastro, compatto	16,24	82,50	4,10	»	»	8,40	5	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Calcare di Fertolot presso Bec d'Allier	22,29	80,75	»	»	»	»	11,50	6 50	»	»	»	»	1,25	»	»	»

Composizione delle calci idrauliche, dei cementi, e delle pietre con le quali si fabbricano.

Calci	Argilla per 100 parti di carbonato di calce	Carbonato di calce	Carbonato di magnesia	Argilla	Sabbia di quarzo ed argilla	Silice gelatinosa	Silice	Allumina	Silice, allumina, ossido di ferro e carbonio	Carbonato di manganese	Carbonato di ferro	Pirite di ferro	Ossido di ferro	Potassa o soda	Acqua	Perdita dell'analisi
Calci eminentemente idrauliche.																
Calcare marnoso di Davay (Nièvre) . . .	23,85	80,50	»	»	»	»	12	7,20	»	»	»	»	1,30	»	»	»
Calcare di Senonches, compatto, friabile. . . .	22,50	80	1,50	»	»	»	16.5	1	»	»	»	»	»	»	1	»
Calcare assai denso	13	79,20	2,50	»	»	»	6,50	3,80	2 carb.	»	6	»	»	»	»	»
Calcare marnoso di Fuégeo (Nièvre) . .	25,64	78	»	»	»	»	14	6	»	»	»	»	2	»	»	»
Calcare di Fleury presso Décise, giallo	27,84	77,40	»	»	»	»	13,25	8,35	»	»	»	»	1	»	»	»
Calcare giurassico di Metz grigio turchino, compatto, a grani pressochè terrosi	10.8	70,50	3	»	»	»	11,60	3,60	»	1,50	3	»	»	»	»	0,80
Calcare terziario di Lezoux (Puy-de-Dôme) .	31,72	72,50	4,50	23	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Dolomite di Saint-Diey (Moselle) grigia giallastra, o rosa, o verde, a struttura cristallina. . . .	6,19	52,47	44,25	3,25	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,03

Cementi	Argilla per 100 parti di carbonato di calce	Parte solubile nell'acido cloridrico. Carbonato di calce	Carbonato di magnesia	Carbonato di protossido di ferro	Allumina	Parte insolubile nell'acido cloridrico. Silice	Allumina	Ossido di ferro	Calce	Magnesia	Perdita dell'analisi
Pietra giurassica da cemento di Hausbergen presso Porta West phalia		76,82	2,81	3,21	0,89	11,03	2 86	1,80	0,12	0 05	0 30
Altra pietra del medesimo luogo, meno grassa, color ardesia, disgregata, che si mesce a con a precedente a parti uguali	27,53	62 47	1 35	5,85	0,93	20,03	7 72		0,12	0,30	1,25
Ciottoli calcari dell'isola Sheppey, gialloberoni, compatti, che si trovano nella creta Londinese di formazione terziaria, e si usano per fabbricare il così detto cemento romano degli Inglesi	95 80	67	1,60	6,95	0,30	16,89	4,32	1,72	0,005	0,37	0.605

Ma nella determinazione degli elementi che compongono i varii cementi si usarono più sovente i cementi stessi che non le pietre con le quali si fabbricano.

Composizione delle calci idrauliche, dei cementi, e delle pietre con le quali si fabbricano.

Cementi artificiali e naturali	Argilla per cento parti di calce	Calce	Silice	Allumina	Ossido di ferro	Magnesia	Acido carbonico ed acqua	Acido solforico	Potassa e soda	Solfato di calce	Materie inerti e perdita dell'analisi
Cemento detto Portland, di Stettino (Prussia)	43,44	68,10	22,52	7,02	»	0,30	»	»	»	2,06	»
Cemento di Bagnas (Norvegia)	50 all'incirca	64 52	24.08	11,40		tracce	»	»	»	tracce	»
Cemento detto Portland (Inghilterra)	43,17	63,70	20 84	6,66	5,30	»	2,30	1,20	»	»	»
Cemento della Giudecca (Italia)	50 all'incirca	63,46	23,46	12,91		0,17	»	»	»	tracce	»
Cemento di Guetary o di Urugne (Francia, Basses Pyrénées)	48,08	63 44	22 75	8,75	3,75	1,11	»	0,20	»	»	»
Cemento delle Buttes Chaumont (Parigi)	50,00	62,04	22,765	8,254	4,57	2,371	»	tracce	»	»	»
Cemento di Vitry-les-Français (Francia, Haute-Marne)	53,80	61,90	22,22	11,08	4 80	tracce	»	»	»	»	»
Cemento detto Portland (Francia, Boulogne)	52,38	61,75	25,10	7,25	4,50	tracce	»	»	0,40	»	1
Cemento francese fabbricato con argilla pura	64,63	60,70	25,30	14	»	»	»	»	»	»	»
Cemento di Vassy (Francia, Yonne)	37,90	59,50	15,75	6,80	7,35	tracce	3,80	5	»	»	1,80
Cemento d'Esperies (Ungheria)	60 all'incirca	58,03	27,44	14,53		tracce	»	»	»	»	»
Cemento di Champ-Rond (Francia, Grenoble)	76,84	56,17	26,44	16,73	tracce	0,29	»	»	»	0,37	»
Cemento a presa rapida de la Porte-de-France (Francia, Grenoble)	72,01	55,98	22 10	18,21	tracce	0,37	»	»	»	3,30	0,04
Cemento d'Antony (presso Parigi)	64 all'incirca	55,92	31,61	8,46		»	»	»	»	4,01	»
Cemento francese fabbricato con argilla pura	80,00	55,55	28,72	15,72	»	»	»	»	»	»	»
Cemento di Buda (Ungheria)	80,09	55,28	27,20	17,52	tracce	tracce	»	»	»	tracce	»
Cemento di Corbigny (Francia, Nièvre)	72,72	54,92	24,63	15,31	»	0,68	»	»	»	4,46	»
Cemento d'Ulma (Würtemberg)	60 all'incirca	54,45	23,99	18,56		0,69	»	»	»	2,31	»
Cemento di Langeon (Norvegia)	70 all'incirca	54 15	32,08	13,77		tracce	»	»	»	tracce	»
Cemento di Thorold (America, alto Canadà)	60 all'incirca	53,35	29,28	12,70		2,20	»	»	»	1,58	1,19
Cemento di Quebec (America, basso Canadà)	60 all'incirca	52,40	27,40	12,16		tracce	»	»	»	7,95	»
Cemento di Gap (Francia, Hautes Alpes)	92,65	51,70	28,33	10,57	tracce	0,40	»	»	»	tracce	0,40
Cemento a presa lenta della Porte-de-France (Francia, Grenoble)	82,12	51,63	22,61	19,79	»	0 37	»	»	»	5,60	»
Cemento detto romano di Boulogne (Francia)	85,75	49,99	32,78	9,09	7,44	0,69	»	»	»	»	0,01
Cemento di Pouilly (Francia, Côte-d'Or)	72,58	49,60	26	10	5,10	»	7,25	0,85	1,19	»	0,01
Cemento vecchio di Boulogne detto romano (Francia)	76,28	49,283	28,02	9,575	5,726	2 582	»	0,514	»	»	4,30
Cemento di Moissac (Francia, Tarn)	109,69	45,40	29,86	20,04	tracce	1,89	»	»	»	2,81	»
Cemento di Cahors (Francia, Lot)	85,82	44,45	26	12,15	5,50	4 80	4,58	1,32	1,20	»	»
Cemento nuovo Medina-Parker (Inghilterra)	57,76	43,45	19,50	5,60	12,15	13,85	2,50	0,80	2,15	»	»
Cemento di San Sebastiano (Spagna)	118 all'incirca	38,34	37,65	17,53		tracce	»	»	»	3,87	2,61
Cemento di Fagnères (Francia, Marne)	140 all'incirca	37,37	45,68	15,74		tracce	»	»	»	tracce	1,21

Classificazione secondo il tempo necessario all'indurimento.

La calce idraulica dicesi da Vicat eminentemente idraulica quando, estinta in poca d'acqua per formarne una pasta consistente ed immersa tosto nell'acqua, fa presa in due giorni o sei al più, secondo la temperatura, è dura ed insensibile alla superficie dopo un mese, e si spezza in scaglie dopo sei mesi rompendosi a colpi come fosse pietra viva. La presa si misura passando sopra la superficie un ago d'acciaio limato piano nella testa, che ha il diametro poco maggiore di un millimetro, caricato di un peso di piombo che vale 300 grammi, l'ago non deve operare una notevole depressione. La calce idraulica ordinaria fa presa in sei giorni, sovra al più, dopo quattro o cinque mesi è discretamente dura, e non formando più calce libera all'acqua in cui trovasi immersa, acquista la massima durezza in un anno. La calce debolmente idraulica fa presa dopo nove o quindici giorni, e dopo sei mesi non ha maggior consistenza del sapone secco, l'acqua in cui è immersa potendosi coprire ancora di una pellicola di idrocarbonato di calce. Essa non acquista mai grande durezza.

Tuttavia una classificazione che prende per base il tempo necessario all'indurimento può condurre a gravi errori se intendasi in modo generale, specialmente nel caso in cui abbiasi nella calce una quantità considerevole d'allumina.

A provare tal cosa, Vicat suppone tre calci idrauliche dalla seguente composizione

	I.	II.	III.
Carbonato di calce .	80	80	80
Silice	9,40	12,80	14,60
Allumina .	10,60	7,20	5,40

Il tempo necessario all'indurimento andrebbe crescendo dalla prima calce alla terza, e tuttavia la consistenza dopo alcuni mesi riuscirebbe maggiore nella terza minore nella seconda ed anche minore nella prima. Sembra che un eccesso d'allumina accelerisca la presa. Le ultime esperienze di Rivot hanno dimostrato che l'alluminato di calce fa rapida presa come il gesso, ma i chimici sanno che l'acqua toglie facilmente della calce a tale composto, e perciò si avrà per ultimo risultato un corpo poroso e poco coerente.

Fra i cementi ve ne sono di quelli che fanno presa rapidissima, altri durano perfino un mese o più a farla, sebbene poi acquistino grande durezza. Appena raffreddati dopo la cottura, alcuni fanno presa all'istante, cosicchè non si ha il tempo indispensabile a metterli in opera.

Influenza della cottura sulla qualità delle calci idrauliche.

La temperatura, a cui si conduce un calcare nel cuocerlo, non influisce sulla qualità delle calci ottenute per quanto sia elevata sopra quel limite che è necessario a togliere tutto l'acido carbonico, ma nelle calci idrauliche ordinarie contenenti molta quantità di silicato, una temperatura elevata le vetrifica e rende morte se eccessiva, ed anche se il male non arriva fino a tanto, di mano in mano che la cottura si opera a calore più intenso della stretto necessario, la calce idraulica diviene sempre più lenta alla presa.

Vi sono tuttavia delle calci idrauliche le quali abbisognano d'essere cotte fino ad incipiente vetrificazione, mentre altre non devono subire tal calore da perdere tutto l'acido carbonico del calcare. Come si vede, grande è l'influenza della cottura sulle qualità delle calci idrauliche, secondo la composizione chimica e lo stato di aggregazione dei materiali coi quali si fabbricano.

Abbiasi un miscuglio uniforme di calcare puro e di sabbia silicea fine. Il calore togliendo l'acido carbonico rende caustica la calce, la quale in parte si combinerà colla silice, mentre l'ossido di ferro che contenevasi il calcare perde l'acqua di combinazione e resta anche nella massa come materia inerte, non dannosa se non sia in troppa quantità. Non vi può essere formazione di silicato di ferro che in casi eccezionali, quando cioè il calcare contenga molta silice e molto ossido di ferro. L'esperienza dimostrò che la sabbia quarzosa finissima non deve superare il 15 a 16 per 100 di calcare se si voglia ottenere una buona calce idraulica. È impossibile conoscere per via analitica la quantità di silicato formatosi per via umida, l'acqua con cui si scioglie la calce caustica attacca pure il silicato a cui toglie calce. Ma siccome la materia deve essere adoperata nell'acqua, ed importa perciò di sapere in quale stato si trovi quando è bagnata, il risultato dell'analisi può essere accettato sebbene non corrisponda allo stato secco della calce, e perciò non dimostri precisamente le reazioni dovute alla sola cottura. Nel dare la teoria dell'indurimento si tratterà più diffusamente delle varie reazioni per via secca e per via umida. Frattanto, se considerisi la più semplice, confermata da Rivot con molte analisi, si hanno i risultati seguenti:

Acido silicico. . . .	24,40
Calce	44,55
Acqua	31,05
	100,00

esso pertanto non debbe di assegnare al composto la formula $(SiO^2)^2,3\overline{C}aO+6H^2O$.

Le calci naturali non hanno una composizione così semplice: d'ordinario contengono anche sabbia a grani grossi, qualche poco di magnesia e alcune volte delle materie bituminose e delle parti di ferro, le quali inducono la formazione di alquanto silicato di calce, sperso nocivo assai. Durante la cottura, non elevandosi egualmente la temperatura in tutte le parti del forno e nell'interno dei grossi pezzi, non si sviluppa tutto l'acido carbonico del calcare, la grossa sabbia è aggredita dalla calce sopra la superficie soltanto, perciò tutte le parti del miscuglio non riescono di uniforme composizione. Si ricorre alla separazione meccanica ad occhio per togliere dalla massa gli eccetti che avevano mano dotati di maggiore idraulicità del resto. Ma se il calcare non forma un miscuglio ben uniforme dei varii suoi elementi, val meglio spegnere in polvere la calce cotta, macinarla bene, farne mattonelle con pochissima acqua, e cuocerla per la seconda volta. Riesce alquanto più cara, ma incomparabilmente migliore.

Se le calci naturali contengono oltre all'elemento attivo già considerato, la calce, anche dell'allumina, come generalmente ha luogo nei miscugli naturali o artificiali di calcare ed argilla, da cui si traggono la maggior parte delle calci idrauliche, oltre al silicato di calce si forma pure nella cottura un alluminato di calce, che Rivot crede essere composto secondo la formola $Al^2O^3 + 3CaO$. Ma non è di molto interesse tale determinazione esatta, poichè l'alluminato dà bensì molta prontezza di presa alla calce idraulica in cui si trova, ma poi viene guastato dall'acqua che ne toglie continuamente della calce, e rende il composto meno duro e compatto dopo molto tempo, sebbene a principio sembri conferire al suo pronto e forte indurimento. Ad ogni modo la presa è migliore quando la cottura viene operata ben egualmente in tutte le parti dei pezzi.

Le calci magnesiache danno luogo alla formazione per via umida di silicato e di alluminato di magnesia, ma siccome questi non si idratano nello stesso tempo che impiegano il silicato e l'alluminato di calce, ne avviene un successivo lavoro molecolare che rompe l'aggregato solido formato dagli idrati più solleciti, e cagiona quei danni che spesso lamentarsi nelle calci idrauliche magnesiache.

I cementi a presa rapida richiedono d'ordinario una cottura lenta e a temperatura non troppo elevata, perchè il calore possa penetrare fino all'interno dei pezzi, e sia tale da cagionare appena la completa scomposizione del calcare per opera dell'argilla, a differenza delle calci idrauliche, che si devono cuocere ad alta temperatura per convertire la calce caustica ad aggredire la calce. Così, all'uscire dal forno, il cemento conterrà pochissima calce caustica e carbonata, della sabbia e dell'ossido di ferro, dell'allumina, e del silicato ed alluminato di calce secondo le formole già date. Resta dell'allumina libera, perchè la calce caustica non è più per questo genere di calcari in tal quantità da potersi combinare con tutta la silice e tutta l'allumina presente, così che non risulta soltanto dalle ragioni teoriche dedotte dalle affinità relative della calce per la silice e l'allumina, ma venne poi confermato da Rivot con molti esperimenti.

I cementi a presa lenta devono essere cotti a temperatura così alta da fondere gli angoli dei pezzi. La parte così vetrificata è formata da silicati multipli, che devono la loro fusibilità al ferro che contengono. La parte interna è formata quasi interamente dal silicato ed alluminato di calce, e farebbe presa più rapidamente se non fosse mescolata nell'esterno con silicati multipli, molto più lenti. Si polverizzano insieme, e si lasciano del tempo in luoghi alquanto umidi, come si dirà più sotto, o così divengono il miscuglio perfettamente uniforme sia nella composizione che nella lentezza della presa.

Alcune volte i cementi cotti a temperatura tanto elevata sembrano inerti quando si bagnano, ma dopo un mese o due circa incominciano l'indurimento, palesato dal mutar di colore, e la durezza del cemento diviene tale da superare quella dei migliori composti idraulici.

Ma in questo particolare sono molti i fenomeni che non sapremmo spiegare chiaramente, e la pratica sola può decidere le controversie per via di svariati tentativi.

Influenza del combustibile.

I combustibili impiegati a cuocere le calci ed i cementi sono la lignite, la legna, la torba, le ligniti, il litantrace, l'antracite, l'arso. La forma dei forni varia alquanto, secondo che si usa combustibile a lunga fiamma, o no, se è o fiamma lunga. In ogni accendo sotto una volta fatta del medesimo materiale che si vuol cuocere, come si disse parlando delle calci aeree, ma se si faceva uso di antracite o litantrace magro, od arso, si carica il forno di pietre e di combustibile, collocando il tutto a strati alternati. Del resto, col soccorso del vapor d'acqua misto all'aria che serve alla combustione, anche questi magri combustibili gettano lunghe fiamme, e possono venir impiegati allo stesso modo delle legna.

Il contatto diretto dei combustibili può avvenire introdurre, nel prodotto della cottura, degli elementi nocivi che non esistevano nei materiali crudi, così le pirite, che si trovano facilmente nei combustibili minerali, possono dar luogo alla formazione di una certa quantità d'acido solforico, e introdurre il solfato di calce nel prodotto, che ne riceve danni notevoli. Tal cosa avvenne specialmente nelle calci magnesiache, le quali furono trovate eccellenti dall'ingegnere Si-

generie se cotte con legna, inservibili quando sono cotte con lignite o litantrace che contengono parti, mentre i medesimi combustibili impiegati da sole portarono molto minor guasto ai calcari non magnesiferi.

Influenza dello stato di aggregazione dei materiali crudi.

I materiali con cui si fabbricano le calci idrauliche ed i cementi hanno d'ordinario una grande densità e compattezza, la quale non può essere raggiunta dai mezzi artificiali di calcari ed argille, da ciò le grandi differenze che trovansi nei prodotti di materiali identici per composizione chimica e sottoposti a condizioni uguali nella cottura, il loro stato di coesione potendo predisporli più o meno alle reazioni per via secca. Spesso gli elementi delle calci e cementi formano aggregati diversi, accozzati insieme alla rinfusa, non mescolati uniformemente e combinati insieme. Da questa casuale aggregazione dipendono la maggior parte dei fenomeni eccezionali, che sembrano alle volte in contraddizione con altri osservati su materiali di composizione chimica perfettamente eguale.

Fabbricazione delle calci idrauliche e cementi.

Essendo conosciute le proporzioni di calce ed argilla che danno le migliori calci idrauliche ed i migliori cementi, riesce facile il fabbricarne con materiali che ne contengano in proporzioni diverse, purchè il miscuglio risulti delle volute proporzioni. Siccome fa d'uopo mescolarli molto uniformemente, a ciò non può essere eseguito se non mano ambedue in polvere finissima, quest'operazione riesce economica soltanto allora che si abbiano in istato friabile. La creta è un calcare assai tenero. L'argilla è facilmente sgretolata, le marne, che sono un misto d'argilla e di calcare in diverse proporzioni, si possono per sè sgretolare senza difficoltà. Mescolando pertanto quattro volumi di creta di Meudon con un volume d'argilla di Passy, e concedendo il miscuglio ridotto prima in mattonelle, si ottiene la calce idraulica di St-Léger presso Parigi. In molti paesi si fabbrica calce idraulica colle marne, alle quali si aggiunge o calcare, o argilla, secondo la loro composizione deficiente dell'uno o dell'altro materiale. Presso Londra si fabbrica il cemento detto di Portland, impiegando la creta (1) di quelle colline, e l'argilla dei depositi d'alluvione più o meno recenti del Tamigi, e si mescolano nella proporzione di 22 parti di argilla per 78 di creta, questi materiali trovandosi di perfetta costanza nella loro composizione, rendono un cemento sempre eguale, e perciò assai stimato.

La argilla in generale non contengono abbastanza di silice in paragone agli altri elementi, per fornire una calce idraulica perfetta. Sarebbe meglio ricorrerla da certe rocce cretose che ne contengono da 25 e 40 per 100 allo stato gelatinoso.

Vi sono molti paesi nei quali riesce impossibile trovar un calcare friabile come la creta, in tal caso si può usare la calce grassa estinta al modo ordinario in pasta, o in polvere per immersione od aspersione, la quale forma un miscuglio ben più uniforme che nel fare la creta. Quando si abbia argilla abbastanza pura, si mescoleranno 42 parti di calce caustica, considerata come anidra, con 100 parti d'argilla. Se la calce e l'argilla contengono materie estranee devesi tenerne conto nelle stabilire queste proporzioni, e tali materie si resteranno come parte inerte, che del resto non manca quasi mai nelle calci idrauliche e cementi naturali.

Estinzione delle calci idrauliche.

All'opposto delle grasse, le calci idrauliche si vantaggiano dell'estinzione ordinaria per immersione, però non si deve usare più dell'acqua strettamente necessaria, perchè bisogna poi bagnare un poco la sabbia prima d'incorporarla con la calce nel fare la malta, e questa per dare buoni risultati deve essere condotta alla liquidità indispensabile al lavoro, più per il molto battere e rimenarla che per opera dell'acqua restante nella sabbia e nella calce, come si vedrà alla voce Malta.

I cementi non si estinguono nè fanno effervescenza con l'acqua, ma ridotti in polvere, poi in pasta, prendono corpo facilmente. Nella cottura la calce caustica forma dei composti con gli altri materiali, e il prodotto ne contiene ben poca allo stato libero, perciò sviluppano poco calore, spesso nulla, nell'essere bagnati, nè crescono punto di volume.

Quando il cemento sia di quelli che vogliono essere tenuti per qualche tempo a un ambiente umido, si può considerare per quanto riguarda l'estinzione come affinito, e non si ha più alcun calore e rigonfiamento nel farne pasta con l'acqua.

Le calci più o meno idrauliche crescono di volume quando si estinguono, rendendo da 125 a 165 per 100 di calce anidra per l'estinzione ordinaria, 150 a 200 per immersione, mostrando a polvere estinta senza calcaria nella stessa misura che servì prima a trovar il volume della calce in pezzi minuti, 175 a 250 per estinzione spontanea in polvere fine, abbandonata la calce all'umidità dell'aria. Se l'idraulicità della calce è grande, devesi preferire estinzione ordinaria, viene in seguito quella per immersione, infine la spontanea, mentre per le calci

(1) Intendono la creta calcare, la craie dei Francesi.

debolmente idraulica sul luogo la spontanea la preparare è l'ordinaria.

Conservazione delle calci idrauliche e dei cementi

I fabbricanti di calci idrauliche vogliono attinguerla in polvere asciutta per commercio, come si dice per le calci aeree, e poscia la vagliano e macinano grossolanamente, così possono conservarla lungo tempo chiusa in barili, ed essere spedita lontano, perdendo della loro energia molto meno che non farebbero conservate allo stato di calce viva. Se debbono essere conservate in quello è stato in parte con gagliardia pressione entro grandi *cassoni* o *cassoni* di vecchio tolo. Vicat esperimentò sopra sessanta chilogr. calce di calce viva, che collocò sopra un letto di venti centimetri di calce ostinata in polvere, e coprì di altro strato eguale di calce pura asciutta in polvere e di vecchio tolo. In cinque mesi non si guastò che una sottile crosta superficiale, assorbendo l'acido carbonico dell'aria, il rimanente non ebbe a soffrire notevolmente.

I cementi si guastano all'umido più del gesso, e per conservar loro tutta l'energia bisogna racchiuderli in recipienti ben chiusi, essi in generale fanno presa immediatamente appena tolti dalla fornace, e sono più lentamente se rimasero esposti per qualche tempo a contatto dell'aria, ed anche se a lungo sono rimasti chiusi in barili. Questa lentezza spesso è necessaria per dar tempo al muratore di adoperarli, e la si ottiene al bisogno distendendo il cemento sotto lunghi coperti, ma assolutamente si vieta, durante qualche giorno.

Quei cementi, che abbisognano di cottura a temperatura tale da formare per vetrificazione dei silicati multipli, guadagnano non poco a rimanere per qualche tempo in luogo alquanto umido, ne' quali si assorbono 2 per 100 d'acqua di mescita, e non permettono parzialmente l'acido carbonico. Sembra che la calce libera da ogni contenuta idratata in parte, abbia così il tempo di reagire sui silicati multipli in polvere finissima da essi circondata, con formazione di quei composti parziali di mezza calce, coll'allumina e coll'ossido di ferro, che senza tale opportunità si formerebbero nel cemento messo in opera, ed avendo luogo dopo avvenuta la presa, scomporrebbero l'aggregato formatosi e ne indebolirebbero la coesione.

Teoria dell'idraulicità delle calci e dei cementi.

Si disse già sopra, le calci idrauliche contenere calce, silice, allumina, magnesia, potassa e soda, ossido di ferro e di manganese, acido carbonico, acido solforico. Queste materie, eccettuate le magnesia, possono trovarsi nelle calci e nei cementi allo stato di

Calce, silice, allumina,
Carbonato di calce,
Silicato di calce,
Silicato di allumina,
Silicati multipli,
Alluminato di calce,
Solfato di calce,
Potassa e soda,
Ossido di ferro e di manganese.

Trascurando per ora la magnesia, di cui si parlerà alla voce DOLOMITICHE CALCI.

È necessario discutere parte a parte ne' cementi, per mettere in modo le cause dell'idraulicità maggiore o minore dei cementi. Le quali sono molte e spesso appaiono opposte le una alle altre, e probabilmente le sono, il risultato finale dipendendo dal complesso di tutte le reazioni, alcune delle quali esistono, altre impediscono in parte o indirettamente. L'argomento è intricato, agevolmente condurre alla confusione, per evitare la quale spesso gli scrittori che ne trattano escono in teorie di molta semplicità apparente attribuendo idraulicità a' una sola causa più particolarmente studiata, ma non possono evitare che molti fatti incontrastabili sembrino dar smentite alla loro teoria, mentre questi non sarà punto falsa, soltanto incompleta.

Prima di venire allo studio particolareggiato dell'influenza esercitata da ciascuno degli elementi sopra notati, che costituiscono le calci idrauliche ed i cementi, esporremo in brevissimo spazio le teorie più accreditate sopra l'idraulicità, e così ci faremo per strada a studiare la particolare reazione.

Berthier e Vicat trovarono che la silice allo stato gelatinoso può da sola rendere idraulica la calce, purchè superi il 10 per 100 di questa. Nè l'allumina, nè le altre materie sopraccennate non potrebbero da sole. Tuttavia l'allumina gioverebbe se una data proporzione con la silice, che sarebbe presso a poco di silice ed allumina in parti eguali, ossia consigliano molte prove ampiche per trovare la relativa quantità di calce che si può convenientemente. Vicat attribuisce l'idraulicità alla idratazione del silicato di calce ed alluminato formatosi durante la cottura della calce e del cemento.

Petzholdt crede che la combinazione della silice con la calce causino sia la causa principale dell'indurimento tanto nella malta di calce grassa, quanto nell'idraulica.

Rubinson osserva che le calci idrauliche ed i cementi contengono sempre soda e potassa in quantità apprezzabili, e crede questa fusione prima della cottura allo stato di silicati alcalini, che inducono

maggiore idraulicità lo prova mostrando come la calce grassa diventa idraulica purchè sia mescolata con un silicato alcalino solubile. Rammenta poi che un silicato alcalino è decomposto in presenza del carbonato calcare, questo attira la silice per formare un silicocarbonato solido, e mette in libertà dell'alcali, come pure il solfato di calce preparato da poco attira l'acido carbonico dell'aria per formare il medesimo composto. Finalmente anche il silicato alcalino attira l'acido carbonico, si decompone assorbendosi ad esso, e lascia precipitare della silice. Ma l'effetto principale degli alcali sarebbe quello di trasportare una certa porzione della silice nella calce e così dar luogo alla formazione di silicato solido d'acqua che conservano per molta quantità necessaria ad idratarsi e solidificarsi. Tutte queste reazioni si confondono con grande lentezza, per la poca quantità di anidride carbonica ed il non difficile accesso alle parti interne. I corpi che si formano e si idratano devono impiegare in ciò molto tempo, e pertanto si depongono cristalline dure, compatte, come anche in tutte le reazioni chimiche lente, e come lo prova l'esperienza esponendo all'aria dei silicati alcalini solubili in uno di quelli si depone silice gelatinosa che si restringe ed acquista all'aria umida tal durezza da rigare il vetro.

Finchè crudo che bagnando il miscuglio di calce idraulica e di argilla silicea, che la costituisce, si è composto decomponibile facilmente dagli acidi, si forma ad una calce un silicato idrato di calce solido, nel quale si solidifica dell'acqua. Durante la presa e l'indurimento l'acqua penetrerebbe dei contribuire calce disciolta a contatto con la silice, e da ciò sorgerebbe il bisogno di mantenere bagnato il tutto. Finchè non reputa piuttosto la spiegazione dell'idraulicità fondata sul idratamento di un silicato calcare formatosi durante la cottura, perchè in tal caso molti silicati di uguale composizione dovrebbero far presa se sono bagnati dopo aver tutto loro tutta l'acqua d'idratazione. Bensì quella teoria che ammette la formazione di un silicato e la sua idratazione nel medesimo istante.

Rivot e Chatoney credono che l'indurimento delle calci idraulche silicifere dipende soltanto dall'idratazione del silicato di calce formatosi durante la cottura, o che nelle calci a cemento contenenti allora ed allumina quest'ultima sia combinata in silicoallumina di calce per via secca e produca una rapida presa idratandosi allorchè si mette in opera.

Frémy attribuisce l'indurimento delle calci idrauliche e dei cementi all'idratazione dell'allumina di calce e ad una reazione particolarmente per la quale l'idrato di calce si combina con silicati. In questa teoria il silicato e allumina di calce si comporterebbero adunque in due maniere differenti. Anzi nell'ultimo suo lavoro Frémy non dubita punto nell'abbandonare interamente la teoria dell'idratazione, per adottare esclusivamente quella della reazione pozzolaniche le quali come si vedrà anche più chiaramente a suo luogo, consistono nell'aderenza della calce alla pozzolana o silicato poroso per capillarità e nella successiva combinazione della calce con la silice del silicato.

Queste differenti teorie hanno comune un difetto, il considerare cioè troppo parzialmente un argomento vasto, complicato, essenzialmente mutabile secondo la varia composizione chimica, il vario stato d'aggregazione, la differente cottura subita, il diverso modo dell'estinzione, il tempo variabile della conservazione a differenti gradi d'umidità, elementi tutti che ordinariamente concorrono a modificare la costituzione del vero composto, ed aumentarne alcune, o dar luogo ad altre che in esso diverso non sarebbero esistite. È più facile il vedere che ciascuna teoria porta l'impronta dei lavori speciali a cui volse l'attenzione altre volte il suo autore.

Limitandosi l'esame di ciascun elemento, si potrà con maggiore speranza di riuscire trovare la vera condizione dell'idraulicità delle calci e cementi.

Calce, silice, allumina. Molte esperienze di Vicat provano che la calce caustica messa in contatto con silice, per via umida, si combina con essa formando una pasta tanto migliore per proprietà idrauliche quanto più finamente divisa è la silice. Una delle condizioni migliori è la gelatinosa, poi viene quella impalpabile delle argille e simili, la peggiore è quella in grani grossi delle sabbie silicee, la quale viene aggredita dalla calce solo alla superficie. Ma la migliore di tutte è quando la silice sola, o combinata con altre materie per via umida, forma una massa porosa quasi spugnosa che prende il nome di pozzolana, e attira vivamente la calce nei suoi pori per capillarità. È nota l'energia di combinazione che nasce nei corpi in questa condizione. La calce è spinta a combinarsi con la silice porosa per affinità chimica, vivamente mostata dalla capillare. Frémy attribuisce l'idraulicità delle calci e dei cementi soltanto a questa formazione, se non è solo, è certo però che esso costituisce una delle cause principali. Benchè alla calce in poca quantità, la silice si trova sempre allo stato libero nelle calci idrauliche e nei cementi, infatti se si lasci con solventi opportuni, anche con tal parsimonia da lasciare intatto tutto il resto, non si ha più un composto dotato di virtù idraulica. La quale gli vien resa appena si restituisce la precedente calce caustica che era stata tolta.

Secondo la reazione della silice libera nella calce bagnata ha luogo lentamente. Pertanto a prevenire inconvenienti alcune esperienze con calce diverse, ed anche accurate di vicatia, mirano

Cam. Ferrari

	Malta vecchia	
	100 anni	300 anni
Calce	4,300	4,2
Sabbia insolubile nell'acido cloridrico	79,600	69,1
Silice gelatinosa	2,100	6,2
Allumina	0,016	0,4
Ossido di ferro	0,160	1,4
Acqua ed acido carbonico	13,600	18,7
Perdita	0,024	
	100	100

Si vede che in queste due malte ricavate da edifizi costruiti nel luogo stesso, presso al quale esistono cave di calce da tempo immemorabile, la silice combinata è dopo trecento anni in quantità tre volte maggiore di quella che si trova dopo cento anni. Esperimentando poi con sabbia in diversi stati e calce, mescolandole e saggiandole dopo qualche tempo, trovò:

Silice combinata per cento parti di calce	Silice pura arroventata	Quarzo arroventato, spento in acqua, e ridotto in polvere fina	Sabbia bianca setacciata e lavata	Sabbia bruna ferruginosa lavata	Sabbia bruna lavata con ac. cloridrico
Dopo otto giorni	0,586	0,039	0,058	0,020	0,116
Dopo cinque settimane	4,400	0,600	0,660	0,310	0,250

Secondo Vicat, l'allumina, anche in istato gelatinoso, mescolata con la calce forma per via umida un composto insolubile bensì, ma di poca durezza. L'allumina può mancare interamente nel calcare, e la calce esser di buona idraulicità tuttavia. Si disse già che in proporzione moderata giova, ma più per condurre a rapida presa che a conferire stabile durezza col tempo.

Carbonato di calce. — Parlando delle calci grasse e magre, si disse già che, allorquando il calore della cottura non fu bastante, si ottiene un carbonato basico di calce, il quale s'indura nell'acqua passando allo stato d'idrocarbonato. Trattandolo alla maniera dei cementi se ne ottengono risultati della medesima natura per l'indurimento, modo assai economico ed utilissimo in molti casi. Nei forni all'antica il fuoco di cottura continua per sei ad otto giorni; riducendolo a tre si ottiene un prodotto composto per tutta una fornace di 12 a 15 metri cubi di carbonato basico per 45 a 48 di calce caustica. Ridotto in polvere il carbonato basico, lo si mescola alla calce caustica estinta prima per immersione, e si aggiunge della sabbia che può esser calcare.

Quelle che Vicat chiama calci al limite, composte di due terzi di calcare ed un terzo di argilla, danno prodotti inservibili se cotte interamente, mentre una cottura incompleta le muta in buoni cementi.

Silicato di calce — Rivot e Chatoney trovarono che nel cuocere del calcare argilloso si forma silicato di calce, rappresentato dalla formola $2SiO^2+3\overset{\prime\prime}{C}aO$, che s'idrata combinandosi con 6 atomi d'acqua, e prende col tempo notevole durezza. Fremy, esperimentando su molti saggi di silicato di calce, preparati secondo tutti i metodi conosciuti, per via secca e per via umida, a calore più o meno elevato, trovò che nessuno di essi fece presa dopo fattane una pasta con l'acqua.

Silicato di allumina. — Se si trascuri la presenza di poca materia inerte, l'argilla è un silicato idrato d'allumina. Messa a contatto con esso, l'acqua toglie dell'allumina e resta in libertà della silice. Per via secca la scomposizione varia secondo il grado della temperatura. Se la si elevi soltanto fino al rosso, il silicato d'allumina perde l'acqua d'idratazione; e questa essendo costitutiva come in molti altri sali ad acido debole, il silicato si decompone e lascia liberi i suoi due elementi. In egual modo i silicati alcalini solubili, allorchè si tolga loro l'acqua d'idratazione calcinandoli, si decompongono, e rimane una massa silicea insolubile ed un alcali libero, che si può togliere per soluzione. Se la temperatura si elevi ancor più, la silice e l'allumina si ricombinano in istato anidro, ed a temperatura mantenuta per qual-

che tempo assai alta, tutto il silicato sarà rifermato.

Silicati multipli. — Se il silicato d'allumina, che costituisce la maggior parte delle argille, si porti a temperatura molto elevata in presenza della calce, si formerà un silicato doppio di calce ed allumina, il quale poi rapidamente e ridotto in pasta con acqua non fa presa nè indura col tempo. Ma al contatto della calce libera può dar luogo ad una reazione che pozzolanica, sempre a condizione che non sia punto idratato, allora l'allumina cede il posto alla calce, e viene poi eliminata in gran parte dall'acqua.

La stessa reazione pozzolanica hanno i silicati multipli nei quali entrano gli ossidi di ferro e manganese, e si ottengono tutte le volte che si cuoce ad alta temperatura materiali che contengono di questi ossidi.

Allumminato di calce. — Rivot e Chatoney trovarono che nella cottura di un calcare argilloso si forma, oltre al silicato, anche dell'allumminato di calce, rappresentato dalla formola $Al^2O^3 + 3CaO$, il quale idratandosi si combina con 6 atomi d'acqua e fa presa rapidissima impiegando calce ed allumina di molta purezza. Frémy trovò che quest'ultima è un buon fondente anche quando si trovi solo per un decimo della prima. Ma quando l'allumminato sia molto meno basico, come se abbiam combinato una molecola d'allumina con 1, 2 o al più 3 atomi di calce, rimane in istato solido, e ridotto in polvere fina, per bagnato d'acqua, la presa istantanea.

Questo allumminato avrebbe pure il vantaggio di aggregare tenacemente molta materia inerte anche nelle proporzioni di 50 ad 80 di sabbia per 100 di allumminato, a presa rimane eccellente, ed in breve la massa acquista sì durezza e la resistenza della migliore pietra viva. Ma col tempo l'acqua gradata il composto se pesa efflorire liberamente ed anche lambisce soltanto la superficie, rendendosi ben presto porosa, e togliendo finalmente ogni coesione, e si conosce il fatto che se le precipitazioni dell'allumina in presenza dei sali di calce, essa riesce a combinarsi con una proporzione di calce di tanto minore quanto il liquido è più diluito.

Sembra tuttavia che l'allumminato di calce contribuisca non poco alla buona riuscita del cemento Portland, il quale abbisogna appunto di quella temperatura che Frémy trovò a migliore per l'allumminato, e lo stesso accadrà forse anche in altri cementi e calci idrauliche quando abbiano molto maggior copia di silicato che non sia quella dell'allumminato, e d'altronde la calce libera possa combinarsi coll'acido carbonico e formare uno smalto quasi impermeabile alla superficie esterna del manufatto.

Solfato di calce. — Le calci idrauliche ed i cementi contengono spesso quantità notevoli di solfato di calce, in parte proveniente dalle piriti di ferro sparse nel calcare, in parte dal combustibile della cottura; può facilmente si ritrova già formato nel calcare stesso. Si dice già che è dannoso, ma non si può stabilire fino a qual proporzione sia innocuo, ed quando diventi malfattore. Se non è in molta copia non può aver luogo la sua cristallizzazione lenta, a meno che non si trovi sparso irregolarmente nella massa, nel qual caso cagiona cristallizzando, delle lesioni. Dopochè subì una lunga cottura esso è idrato con molta tenacità, e perciò l'aumento del suo volume si farà quando la presa della massa abbia già luogo, e il punto si romperà in scaglie. La cosa riesce meno grave se il solfato venga disciolto dall'acqua sino mano s'idrata, ma il resultato sarà sempre una porosità dannosa in ciò che resta.

Potassa e soda. — Questi alcali, contenuti in quasi tutte le calci idrauliche ed i cementi, sono liberati dalla calce e vanno a sciogliere la silice e l'allumina delle argille, cedendole tosto alla calce, e ritornando indefinitamente a sciogliere silice ed allumina per cederla alla calce. Essi pertanto sono di grande utilità per il progressivo indurimento del composto. La loro quantità vi è sempre poca, come era da desiderarsi perchè abbia luogo questa continua reazione lentamente, nè si possa formare una quantità apprezzabile di altri sali alcalini, che produrrebbero fioritura o deliquescenza nei muri o sarebbero troppo facilmente sciolti dall'acqua.

Ossido di ferro e di manganese. — Derthier ha dimostrato per il primo che l'ossido di ferro contenuto nelle argille ferrose è intimamente mescolato e non in combinazione con la silice, come credeva Berzelius.

Generalmente si possono considerare gli ossidi di ferro e di manganese come materie inerti, che non possono nuocere se non sono in grandi quantità. Ma se quelle calci o cementi che abbisognano di essere cotti ad alta temperatura essi esercitano una grande influenza sulla quantità dei silicati multipli contenuti nel prodotto. In questo caso bisogna porre molta attenzione nella sorveglianza delle fornaci verticali e nella conservazione del cemento in magazzino.

Conclusione.

Scorsate sono le cause che contribuiscono all'indurire delle calci idrauliche e dei cementi. Ve n'hanno di quelle che convengono a tutte le calci e tutti i cementi e sono sempre in opera per indurirli, altre non possono convenire che ad alcuni fra di loro; finalmente vi sono delle cause che hanno sempre efficacia più o meno in tutti, sebbene or l'una prevalga or l'altra, e le cause non provenienti mutino sovente in ben piccole proporzioni, opera dell'indurimento, seppure non tendano ad impedirlo. Il resultato ottimo dipende dal loro insieme.

È pure da osservarsi il modo in cui stanno le varie parti della calce e cemento, la parte interna che rimane esposta all'aria ed all'acqua è del carbonato di calce con acido carbonico, e colà hanno luogo nei principii costitutivi del cemento quegli spostamenti che sono cagionati dallo riunione di quest'acido [illegible] superficie [illegible] sole [illegible] il cemento [illegible] a [illegible] per [illegible] per via umida non impedisce.

Causa generale dei [illegible] idraulico e dei cementi è la calce [illegible] pure che si formano durante [illegible] grado all'altro per affinità [illegible] al suo tempo [illegible] Le formazione de' [illegible] principale elemento de' [illegible]

Causa frequente [illegible] di formazione [illegible] quale [illegible] al contatto dell'acqua [illegible] reazione [illegible] dopo qualche tempo [illegible] interamente [illegible]

L'[illegible] sempre [illegible] calce e cemento [illegible] sono [illegible] trovano [illegible]

La conclusione [illegible] quale siano gli elementi che costituiscono [illegible] cemento [illegible] proporzione [illegible] agli altri [illegible] già date si avrà tutta la ragione del loro [illegible] rapido e lento, momentaneo e duraturo.

CEMENTI PLASTICI (chim. *Zoro*) — Cementi si sogliono chiamare certe composizioni che si adoperano non solo per connettere e legare insieme le pietre e mattoni degli edifizii ed altre costruzioni murali, ma per anco quelle con che si uniscono pezzi di metalli, di terraglie di vetro e di altre cose dure e finalmente alcune mescolanze che, molle e plastiche in istato fresco, induriscono col tempo, e si usano talvolta a connettere, più spesso a cavarne lavori a stampo, pigiando la materia morbida in una data forma, indi estraendola allorquando si rimane nell'indurimento.

Di cemento per costruzioni fu esposto già si procedendo (vedi CEMENTI E CALCI IDRAULICHE), degli altri per metalli terraglie ecc. si trattarà in PLASTICI, di terra durante in questo luogo sotto il nome di cementi plastici per distinguerli da ciascuno.

Cemento plastico di zinco — Sorel nel 1855 fu primo a trovare e pubblicare la composizione dei cementi a base di zinco, che sono, senza dubbio, tra i più notevoli ed utili. Si prepara colla semplice mescolanza dell'ossido di zinco con una soluzione acquosa del cloruro dello stesso metallo dapprima a la una materia pastosa, la quale va via via rassodandosi fino alla consistenza di dura pietra. Per conto minore si adopera il residuo lavato della fabbricazione del bianco di zinco, ovvero si calcina e rovente il bianco ed ossido di zinco commerciale, preferendo il più fusco e pesante, e si fa la mescolanza con soluzione concentrata di cloruro, affine di avere un cemento che indurisca con maggiore potenza. Ad evitare un indurimento troppo sollecito, l'ossido si avrebbe ottenuto e maneggiarlo pel tempo necessario alle operazioni. Sorel consiglia di aggiungere il 2 per 100 di borato di soda o di sale ammoniaco nella soluzione di cloruro di zinco, la quale deve avere la densità corrispondente a 50 o 60° dell'areometro di Baumé, ed anche insegna a stemperare l'ossido di zinco in acqua contenente un po' di borace e poca o calcinaria.

Quando si abbia composto la mescolanza dell'ossido col cloruro nelle proporzioni da risultarne una poltiglia molle, si colà nelle matrici come si usa pel gesso e si lascia per lo spazio indispensabile ad uno impetrire. Indurito che sia, può stare a paragone del marmo, non soffre dall'aria, dal freddo e dall'acqua bollente, resiste fino ad un calore di 300° senza decomporsi, ed è corroso lentamente dagli acidi.

Affine di rendere meno costoso il cemento di zinco, gli si può mescolare delle materie metalliche, come limature di ferro e di ghisa, o minerali polverizzati come pirite di ferro, blenda, smeriglio, granito, marmo e qualunque calcare duro. Può applicarsi anche colle intonaco, e ricevere varii colori, e parrebbe si prestasse nel modo seguente: si stempera in acqua una no poco di colla, ossido di zinco, colorito o no, e si stende a strati o spalmature sulla superficie da intonacare (legno, carta, pietra, muro, metallo), e quando l'ultimo mano appare secca, si passa sì di sopra una pennella del cloruro di zinco della densità di 25 a 30° Baumé. Si forma il cemento. Il quale, dopo che si indurito, può essere pennellato e trattamento come le pitture ad olio. Ne risulta una strato solidissimo, moderoso, che dissecca in breve e che non si altera, per cagione della proprietà antisettica del cloruro di zinco.

Quando si vuole fabbricare lavori, come statue, bassorilievi, tavole, medaglie, calcolattere ed altri simili pezzi col cemento, ed occorra di averli colorati, si mescono all'ossido, prima d'impastarlo col cloruro, le materie colorenti opportune, indi si forma la pasta e si getta negli stampi o si fugge come meglio convenga, prendendo il tempo necessario a prevenirne l'indurimento. I colori non soffrono guasto o mutamento di tinta o di tono, purchè sia stato fatto esperimento in precedenza per accertarsi che non sono di quelli che soggiacciono a decomposizione per opera degli ingredienti fondamentali.

Il cemento di zinco può giovare eziandio come materia da saldatura, e per chiudere i denti cariati, come ne fu fatta più volte la prova.

Lave nel 1863 diede come invenzione propria l'applicazione del cloruro di zinco per intonaco dei muri, quantunque il Sorel avesse precedentemente accennato il suo cemento utile a tal uso. Si dà, dice il Lave, sulla parete o la volta della stanza una mano di cemento di zinco stemperato nella colla in modo da formare una specie di latte; e di sopra si stende una mano di cloruro di zinco in soluzione. Nell'atto stesso l'ossido ed il cloruro reagiscono e compongono un intonaco bene aderente, pulito come il vetro e che non emana odore di sorta.

Fischlinger pubblicò la seguente ricetta di un cemento di ossicloruro di zinco adoperato a Parigi per denti artificiali e per l'otturazione dei denti cariati: ossido di zinco parti 3, vetro in polvere impalpabile 50 p., cloruro di zinco, della densità di 1,5 ad 1,6, p. 50, borace p. 1, sciolto nella minore quantità di acqua che si possa. Se ne fa impasto, che a poco a poco indurisce notevolmente.

Sorel, posteriormente alla sua invenzione del cemento di zinco, lo modificò, allfine di renderne la pasta più scorrevole, meno pronta a rassodare, ma non per molto meno dura dopo la presa, e ciò per la più facile fabbricazione dei lavori di getto.

Formò impasti colla stemperare farcola di patate nel cloruro di zinco, con che ebbe un mastic che, indurendo, rimane trasparente ed acquista consistenza più forte, aggiungendovi ossido di zinco, solfato di baryta ed altre sostanze polverose. Il solfato di baryta non impedisce la trasparenza, come lo farebbero i composti calcari e l'ossido di zinco, onde si dà preferenza e all'uno e all'altra, a seconda dell'apparenza che vuole abbia il lavoro. Quando si traggono dagli stampi i pezzi già induriti, devono essere inverniciati allo scopo di proteggerli dall'umidità.

Per la pittura coll'ossicloruro di zinco associò un tartarato alcalino alla soluzione del cloruro di zinco, indi v'incorporò fecola o gelatina in forma di colla, vi stemperò l'ossido di zinco e vale ad unite con due colori, conforme debba essere il composto bianco o colorito, e l'applicò liquido ancora.

Più recentemente il Sorel, considerando la grande somiglianza che passa tra le combinazioni dello zinco e quelle della magnesia, tentò di comporre de cementi plastici con materiali magnesiari e felicemente vi riuscì. Per ciò fare mantrugia della magnesia caustica con soluzione di cloruro di magnesio e può tale soluzione è densa, più il cemento riesce duro. Più di consueto il liquido è del peso specifico variabile da 20 a 30 gradi di Baumé. Si può in caso del cloruro di magnesio valersi di altri cloruri, o in tutto od in parte, dei metalli che decompongono l'acqua o dei sali, o coll'aiuto di un acido (allumine, ferro, zinco, manganese, cromo, ecc.).

Cemento magnesiaco. — Questo supera per bianchezza e durezza tutti gli altri cementi, e si può gettare in matrici come si farebbe col gesso, ed i lavori riuscitivi non meno consistenti del marmo, possono essere colorati come le pietre naturali, e farne statuette, bassorilievi, manici, incrostazioni dell'avorio, palle da bigliardo, ecc. Inoltre siccome possedo la qualità di aggiungere le polveri inerpesate, può diminuire il prezzo aggiungendogli sostanze di poco valore, come sabbia, argilla, calcari ed altre materie inerti, e ne può ricavare fino a 20 p. per uno di esso.

Sorel lo sperimentò ancora per l'indurimento dei muri di pietra calcare tenera e per quello dei gessi. A tale scopo deve essere adoperata sovrabbondante, applicandolo con pennelli, come si fa della calce da imbiancare.

Un altra composizione magnesiaca era già stata trovata da qualche anno per fabbricare artificialmente la materia delle pipe detta di *schiuma di mare*. Si prende del *dicarbonato* di magnesia a mescolare con 1/4 di magnesia caustica e si stempera nel latte di calce estratto dal marmo bianco e soluzione di silicato di soda (vetro solubile) per averne una massa plastica, si getta in forme, dove indurisce, e con tal modo si hanno le pipe, che somigliano a quelle di magnesite naturale.

Scott, in Inghilterra, compose un *cemento plastico indurente* che prepara nel modo seguente: prende calce in polvere, estinta perfettamente, e la fa cadere da una torre od altra canna da camino per mezzo di un vaglio a cui sono imprese delle scosse regolari. Dal basso al alto discende una corrente di gas caldo, prodotta dal solfo in combustione entro un fornello comunicante colla torre o camino; il gas acido e la calce si incontrano e si combinano, e poi farne calcare il solfito formatosi si trasforma in un misto di solfato e solfuro di calcio, che può essere stemperato in acqua e comporre una poltiglia atta a rassodarsi col tempo e l'azione dell'aria.

Robinson immaginò un altro *cemento plastico, esistente ferruginoso*, prendendo l'assicolfuro di calcio che rimane dalla fabbricazione della soda e quale mezzo dal tino di decorazione, e mescolandolo col calcinar ed ossido di ferro che si ha come residuo dalla combustione delle piriti, e macinando le due materie insieme sotto mole verticali, ed acqua. Foggiando indi la pasta ed a mano o col mezzo di matrici per lavori di contramoni o di ornamento si ha ancora uopo del calore, un tutto che diventa duro come i mattoni cotti, e che, stando precisamente all'aria umida, cresce di durezza ed acquista grande solidità. Occorrono più mesi tuttavolta di rassodamento all'aria perchè resista al gelo, ma per essere più sì-

cuni della durata, è opportuno, dopo il rassodamento, che gli si dia una mano di silicato di potassa a modo di vernice. L'indurimento succede dacchè l'ossido di ferro, forse come materia porosa, contribuisce a condensare l'ossigeno dell'aria e ne avvia la fissazione sull'ossidoferro di calcio, che si converte in solfato ossia in gesso.

L'*alodite* è un cemento calcare e silicoso, che Neumann insegnò a preparare, calcinando in istorte di gres il carbonato di magnesia naturale, in pezzi della grossezza di un pugno, indi polverizzandolo, mescolandolo e mancendolo con proporzioni convenienti di silice amorfa, probabilmente gelatinosa e soccata, quale si ottiene dalla decomposizione di un silicato alcalino col mezzo di un acido. La polvere può essere stemperata con acqua o plasmata, e indurisce da sè. Ma per darle indurimento più sicuro e solido giova aggiungerle una soluzione di silicato di magnesia.

Liebig colla calce idraulica e il vetro solubile (silicato di potassa o di soda) mostò insieme preparò pure un cemento pietroso durissimo, ma che ha il difetto di far presa con troppa sollecitudine.

CENERI DEI CORPI ORGANICI (*chem. pen.*) — Allorquando si sottomette alla calcinazione un corpo organizzato o parte di esso, e l'aria vi abbia libero accesso, rimangono distrutte le sostanze organizzate onde è composto, dacchè sono trasformate le predetti gassosi e volatili, e si raccoglie un residuo fisso, che prende il nome di *cenere*, e che risulta dal complesso delle materie minerali concorrenti alla formazione della compage organica. Esaminandolo coi mezzi dell'analisi, si trovò che contiene particolarmente de' seguenti principii elementari

Metalli	*Metalloidi*
Potassio	Cloro
Sodio	Bromo
Calcio	Iodio
Bario	Fosforo
Ferro	Solfo
Magnesio	Silicio
Manganese	Carbonio
Alluminio	Fluore.
Rame	
Zinco	
Litio	
Rutenio	
Cesio?	
(Piombo, Nicchio, Cobalto, Stagno)?	

I modi diversi con che si devono incenerire le materie organizzate, acciò nulla si disperda delle materie fisse e minerali, venne esposto coi debiti particolari, e secondo i varii sperimentatori, nel volume 2° di quest'Opera, a pag. 122 e seg., per cui rimandiamo a quel luogo il lettore.

Gli elementi trascritti di sopra si riscontrano negli organi, parte in combinazione organica, come sarebbe di cloruri, bromuri, iodari, fluoruri, solfati, fosfati, acido silicico, silicati e carbonati, parte come concorrenti alla costituzione di composti organici, tra cui, ad esempio, il ferro nella materia colorante del sangue, il solfo negli albuminoidi, il fosforo nell'acido oleofosforico, ecc.; per la qual cosa la sola ricerca dei principii organici immediati, non d'incenerimento, dà modo di conoscere la quale condizione vi sussistano.

Le sostanze minerali si hanno costantemente tanto ne' vegetali quanto negli animali, e vi stanno non per caso, sibbene come costituenti essenziali, senza di cui il corpo vivente non si potrebbe sviluppare, nè compiere l'intiero ciclo della sua vita, qualora non ne ricevesse la proporzione che gli occorre.

Una pianta che si volesse crescere coi soli alimenti che trae dall'aria, interamente pregata dal pulviscolo minerale che vi sta sospeso (limo atmosferico), non vegeterebbe che fino al punto concessole da quel poco di fosfato ed altri composti minerali che il seme contiene costantemente; nè un animale potrebbe mantenersi in vita quando si volesse cibare di sostanze solforeggiate e idrocarbonate dalle quali fossero stati tolti i componenti minerali.

Fra i principii minerali se ne ha di quelli che si riscontrano frequentissimi e costanti nelle ceneri sì dei vegetali che degli animali, come sono il potassio, il sodio, il calcio, il magnesio, il ferro, ed si presente talvolta anche il manganese, combinati cogli acidi fosforico, solforico, silicico, e col cloro ed in piccolissima quantità col fluore, il quale è in istato di fluoruro di calcio, quantunque in quantità tenuissima sarebbe diffuso largamente nel regno organico, gli altri elementi ora si riscontrerebbero ad ora no, perchè si introdurrebbero nella compage organica a seconda di condizioni speciali, come, ad esempio, il rame in certi molluschi che si attaccano alle carene delle navi, e che vivono in acque ove approdano e stanziano molte navi. Tuttavolta è a credere che, allorquando si sottoporranno all'analisi spettroscopica, oltre alla chimica, le ceneri dei corpi organici, vi si scopriranno altri principii minerali, che fino ad ora non vi furono manifestati.

I costituenti minerali dei corpi organizzati variano notevolmente per la quantità, come per la composizione, nelle piante e negli animali. Negli ossi la parte inorganica compone la metà e i tre quarti del totale, nelle classi più elevate degli animali il residuo fisso degli ossi consta specialmente di fosfato di calce con piccola quantità di carbonato, mentre nelle classi inferiori abbonda il carbonato e scarseggia il fosfato. Il fosfato di calce è pure frequente nelle ceneri degli albuminoidi, provengano essi dal regno vegetale o dall'animale, ed abbonda special-

mente nei semi dei cereali e delle leguminose, il fosfato di magnesia si riscontra copioso nelle ceneri dei grani del frumento.

I cloruri alcalini sono molto diffusi tanto nelle piante che negli animali, il cloruro di sodio non manca giammai negli umori del corpo animale e nel succo delle piante.

L'iodio secondo l'affermazione di alcuni chimici, tra quali il Canali ed il Chatin, esisterebbe, sebbene in estremissime proporzioni, in tutte le piante, e fino anche negli animali; ma niuno si può assicurare di certa in proposito, dacchè altri osservatori vi contraddirebbero, se ha senza dubbio, copioso nelle piante marine in compagnia del bromo.

I carbonati alcalini sono costantemente nel sangue, e sembrano essenziali alla fluidificazione dei principii albuminosi; il carbonato di potassa è in quantità considerevole nelle ceneri delle piante terrestri, quello di soda nelle ceneri delle piante marine.

Difficilmente si hanno ceneri di corpi organizzati le quali si dimostrino prive di silice, che anzi certe piante ne abbondano grandemente, come le equisetacee, le cui ceneri ne forniscono il 97 per 100 all'incirca. Così la parte estrema dei gambi e steli delle graminacee consiste principalmente di silicato di potassa. I tegumenti duri delle classi infime degli animali, come sarebbero gli infusori, consistono principalmente di silice, la quale spesso volte si trova pure deposta nei loro organi, per cui avviene che incenerendosi non si ne distrugge la forma. Nei tessuti e negli umori delle classi più elevate si riscontra soltanto come costituente accidentale, e talvolta non vi si trova punto. Georgi Bossari avrebbe trovata costantemente nelle penne degli uccelli e nei peli degli animali.

Il solfo partecipa nella proporzione di 1 per 100 alla composizione delle sostanze albuminoide, durante l'incenerimento si trasforma in acido solforoso, che nelle ceneri è in istato di solfiti alcalini e terrosi alcalini, talvolta anche in istato di solfuro, per l'azione riducente del carbone sui solfati. Tenui quantità di solfiti alcalini e di solfiti di calce si hanno nei liquidi animali e nei succhi delle piante.

Il ferro è uno dei costituenti generali dei tessuti e dei fluidi animali e vegetali, nelle ceneri si riscontra in istato di sesquiossido per l'azione comburente dell'aria affluente, ora libero, ora in istato di fosfato bimetallico, le ceneri della materia colorante del sangue risultano quasi in totalità di ossido di ferro.

Il manganese sarebbe stato trovato da Wertzer nel sangue per la prima volta, poscia da Millon e da altri, ma dimostrativo incontrastabilmente da Egidio Pollacci, che lo scoprì anche nel latte e negli ovi, le ceneri di certe piante ne possono contenere talvolta in copia.

L'alumina la trovata in quantità notevole nei sughi delle piante possedenti una reazione acida, come, ad esempio, nel *Ipropodium chamaeyparissus*, nel *Ipropodium cilicatum* e nel *Ipropodium dentatum*. Similmente si mostra del ferro ne suole formare tracce proporzionali, sebbene non sempre, a norma della qualità de' suoi ed anche del terreno in cui crescono. In molte altre piante non fu riscontrata, e se talvolta vi se ha qualche traccia, si è supposto che derivi probabilmente o dalla purezza non bastevole dei reattivi, specialmente soda o potassa caustica, ovvero da particelle del terreno aderenti alle radici, dal più tenace attaccate alle fogliae ed alle corteccie per non essere state le parti da analizzare sufficientemente sottoposte ai lavacri.

La potassa e la soda sono costanti nelle ceneri degli animali e dei vegetabili, con grande prevalenza della prima nelle piante terrestri, e della seconda in quelle che crescono tra le acque salate. La calce è diffusa non meno dei due alcali mentovati, e la magnesia è meno frequente.

Gli altri metalli che furono nominati in addietro sembra che fortuitamente si riscontrino nelle ceneri di qualche pianta e di qualche animale e solo in proporzioni piccolissime, introdotti a caso nella compage organica per la speciale composizione del terreno o la particolare qualità del nutrimento.

A. Brano trovò nei fiori gialli della viola calamonaria traccie manifeste di rame, che la pianta aveva assorbito dal terreno, dacchè vi pure riscontrò il detto metallo, e pare che da esso derivasse la speciale varietà in cui era convertita la pianta stessa.

Gerdt riscontrò nel sugo acquoso del *lamolus epiciope* da 0,08 a 0,33 per 100 di ossido di rame.

Stalcker riscontrò l'acido titanico nelle ceneri di alcune piante. Schecle vi trovò la barita, la quale fu pure trovata più recentemente da Erhart e da Forchhammer.

L'analisi delle ceneri delle piante è di somma importanza per la loro coltura, poichè, riconoscendosi con tal mezzo quali siano i principii minerali che ciascuna di esse produce, si potrà ammendare il terreno in maniera da riformarlo dei principii occorrenti, qua ora ne venisse in difetto, affine di rendere prospera e fruttuosa la vegetazione. E fu per l'appunto per la cognizione acquistata circa alla composizione delle ceneri de' vegetabili, che i chimici e gli agronomi si condussero a modificare convenientemente la concentrazione e la qualità dei concimi, secondo prese ad uso di mantenere il suolo costantemente provvisto di quei materiali che si videro indispensabili al mantenimento della coltivazione.

Nei vegetali la proporzione delle ceneri è diversa,

secondo la natura degli organi incenerito, la loro età e lo stato di loro disseccamento.

Teodoro de Saussure e L. Garreau trovarono che nelle foglie ne cresce la quantità secondo che siano più giovani o più vecchie. Garreau sottopose alla calcinazione le due prime foglie delle gemme di diversamente aperte diverse di piante e le due prime dell'anno dopo quindici giorni di aprimento ed anche le due prime foglie dell'anno, staccate nel 1° luglio e nel 30 settembre. Vide che la proporzione delle ceneri andò crescendo col tempo da 7.115 a 7.875, nel 8,790, e da ultimo a 10.08. Somiglianti differenze riscontrò pure per le ceneri delle diverse foglie di uno sbocciamento, raccolte a 30 settembre, risultandone che le foglie erano tanto più ricche di materie minerali quanto più invecchiate. La foglia più vecchia di un tiglio, staccata da la base della fronda, conteneva 9.60 di cenere, e l'ottava verso il centro ne conteneva 7.60. La foglia più vecchia di un olmo conteneva 16.0 di cenere e la più giovane 9.5, dalla più vecchia alla più giovane di un albicocco le differenze furono anche più notevoli, perchè si passò da 14.38 a 7.65, partendo dalle foglie più vecchie alle più giovani. Il dottore Zeller analizzando le foglie di un faggio del Orto botanico di Monaco in Baviera a diverse periodo dello sviluppo verificò che quelle raccolte nel 16 maggio fornivano da 4.65 a 5.76 di cenere, quelle del 16 luglio ne contenevano 7.57, e quelle del 15 ottobre ne contenevano 10.15.

Garreau ebbe a notare un fatto curiosissimo nelle piante acquatiche che stanno sempre sott'acqua e nelle quali non può accadere evaporazione, cioè che in esse pure le foglie, quanto sono più invecchiate, tanto più sono ricche di sali, e la differenza riuscita considerevole si può dirla tale, essendo abbastanza del doppio tra quella della regione media dell'anno e la altra della parte superiore, ma potendo crescere fino al triplo.

Teodoro de Saussure vuole che le foglie degli alberi siano sempre vive, nelle quali l'evaporazione è minore che in quelle degli alberi a foglie caduche, contengono una proporzione minore di ceneri, ciò nondimeno la quantità vi è crescente col crescere del tempo e ciò in modo notevole.

Allorchè si incenerisce un tronco, separando la corteccia, l'alburno e gli strati legnosi, si riscontrano quantità differenzissime di ceneri, come ebbe ad osservare Teodoro de Saussure, nella scorza di una quercia trovò 60 per 1000 di ceneri, 4 per 1000 nell'alburno e 2 per 1000 negli strati legnosi. Nel pioppo la scorza gli fornì 72 per 1000 di ceneri ed il legno 2 soltanto.

Dubérain verificò il fatto annunciato riscontrando 2.87 per 1000 di ceneri nel legno della quercia, 5,30 nell'alburno, 56,37 nella corteccia, che è quanto a dire 20 volte di più nella corteccia che non nei legni strati legnosi e 10 volte di più che nell'alburno.

Le radici forniscono comunemente una proporzione di ceneri minore che non nei legni organi aerei, e di fatto Johnston trovò nelle radici di *Imperata* 80 per 1000 di ceneri e 130 nelle foglie, 40 per 1000 nei tubercoli della patata e 190 nelle foglie, 70 per 1000 nelle radici di tabacco e 230 nelle foglie.

Garreau osservò che le ceneri vanno diminuendo a seconda dell'età nelle radici delle piante terrestri di modo che le fibrille più avanzate nel tempo dell'*hebdomadari tuberosum* forniscono 12,70 di ceneri, mentre dalle più giovani ne ottenne 15,30. Bussel a risultati sommigliantisi per le radici del *rubus rubrum* e per quelle della *mercurialis annua*, con differenze assai più notevoli nelle radici del noce, di cui le più giovani di un mezzo millimetro di grossezza diedero 6.30 di ceneri, mentre una radice di un decimetro di grossezza diede 1.56 soltanto.

Gli stali delle piante verdi contengono più di cenere che l'alburno e il legno dei tronchi legnosi, e indagando con ciò quali limiti si succeda la variazione a norma dell'età, pare che si faccia con accrescimento graduato. Teodoro de Saussure ottenne 16 grammi di ceneri da 1 chilogr. di fave verdi raccolte a 23 maggio e 20 gr. nella stessa quantità di fave raccolte a 23 giugno. Da 1 chilogr. di tornasole verde del 10 di luglio ebbe 13 gr. di cenere, nella fine di settembre cioè al punto della maturazione, la cenere era aumentata fino a 23 grammi. Ma tale aumento deve considerarsi piuttosto apparente che reale, poichè quando si operi nella pianta disseccata si vede che le ceneri, in cambio di crescere, sono diminuite. E per vero, 1 chilogr. di fave raccolte il 23 di maggio e disseccate ne forniva 150 grammi, mentre un altro chilogr. raccolto il 22 di giugno ne diede 122 gr. soltanto, 1 chilogr. di tornasole del 23 luglio fatto disseccare, forniva 187 gr. di cenere, ed altro chilogrammo raccolto al tempo della maturanza ne diede una proporzione minore. Tuttavolta (nota a questo proposito il Dubérain) si commetterebbe un grave errore qualora si supponesse che la quantità delle ceneri nell'intera pianta vada effettivamente diminuendo dal primo tempo fino a quello del maturare, poichè, per lo contrario, va crescendo, come si può verificare prendendo esemplari isolati della pianta, ed incenerendo ciascuno di tempo in tempo a norma del loro sviluppo, dacchè si vederebbe come quanto meno può giovare tanto meno conterrebbe di cenere, e ne direbbe tanto di più quanto più invecchiata.

Le esperienze di Isidoro Pierre fecero conoscere le variazioni nelle quantità delle ceneri. La sopra dei principii minerali delle rami dei rami, portanti fiori e ciascun pesce, soggiacque ad una diminuzione

mandata durante il corso della vegetazione: poichè 1 chilogr. di materia secca del 22 marzo diede 102 grammi di ceneri e soltanto 75 gr. ne altro chilogr. raccolto il 20 di giugno, mentre se si determina la quantità delle ceneri dell'intera raccolta di un ettaro si ha per le cime dei rami 21 chilogr. nel 22 di marzo e 277 chilogr. nel 20 di giugno.

Dovremo già in addietro quasi tutti i principali materiali contenuti più di frequente nelle specie di verze dei vegetabili, ed ora aggiungiamo che, dalle analisi eseguite sulle piante terrestri, risultò per la loro che abbondano in calce e in magnesia, e spesso volte anche in potassa; mentre sembra che siano meno numerosi i casi in cui si riscontra la soda, più di quanto fino ad ora si era creduto. L'errore derivava da ciò che la soda si dosava per differenza, e quindi in perdita rispetto agli altri elementi fissi, per far apparire più elevata la proporzione di essa.

Pelligot propose, per riconoscere la soda nelle ceneri, di eliminare col mezzo della barita le basi terrose e le terroso-alcaline, di precipitare la barita eccedente, valendosi dell'acido carbonico, di far bollire il liquido estratto col nitrato mercuroso e separare per cristallizzazione la maggior parte del nitrato di potassa formatosi; il mercurio di soda, che è meno più solubile del precedente, rimanendo tutto quanto nelle acque madri, dà modo di cercare la soda. A questo effetto si aggiungerà dell'acido solforico all'acqua madre, si evaporerà a secco, si calcinerà fortemente ad avere i solfati in stato neutro, si ridisciolgherà con acqua e si concentrerà per avere cristallizzata la maggior parte del solfato di potassa, si porrà a evaporare per spontanea l'acqua madre da cui si depose il solfato di potassa. L'acqua madre per mezzo della evaporazione spontanea lascerà solamente dei primi tre saponi di solfato di potassa, qualora le ceneri non contenessero della soda, nel caso opposto, si avranno per ultimi i cristalli di solfato di soda, ultimo a formarsi e discriminabile per la facilità di efloresce, i saponi che acquistano e l'aspetto farinoso.

Talvolta la soda fu cercata nel residuo che non si discioglie nell'acqua, quando si potrebbe esistere in forma di silicato. Fu trattato con acido solforico concentrato, e l'acido solforico fu precipitato dal liquido coll'acqua di barita. Le indagini fatte per tal maniera riuscirono sempre negativamente.

Pelligot non riuscì a scoprire la soda sì nel grano che nella paglia del frumento e dell'avena, neppure nei tubercoli o nelle stelle della patata, nemmeno nelle foglie di tabacco, di gelso, di ricino, di pesco, nelle lagne e radici del maglio, nei lagni, nei fiori grandi delle vigne, nella parietaria, nella gnaphalium polycephalum, nel legno di quercia e di olmo. Per lo contrario, la riscontrò in varie piante delle famiglie delle asteroidee, e di quelle delle chenopodiee, come avviene nelle ceneri dell'atriplex, dell'atriplex hastata, del chenopodium murale, della tetragonia, come pure in quella de la barbabietola.

Debbesi in opposizione ai risultati del Pelligot, riuscì a rendere manifesta la soda nelle ceneri della patata, valendosi dell'analisi spettrale, e di più modificò la maniera di farne la ricerca, decomponendo i solfati con acqua di barita, eliminando l'eccesso di questa saturando con acido cloridrico gli alcali in soluzione, precipitando la potassa col bicloruro di platino, evaporando ogni cosa a secco e ricuperando con alcool il solo cloroplatinato di soda, al quale non bagnato alcoolico, d'onde si depone per evaporazione spontanea in lunghi aghi di un rosso durato, di aspetto diversissimo dagli ottaedri del cloroplatinato di potassa.

L'analisi spettrale diede mezzo di riconoscere la soda nelle ceneri di tutti gli alberi dell'Odenwald, nella potassa commerciale della Russia, nelle ceneri di lie foglie della vite, del tabacco e dell'ava, nelle ceneri dei cereali del Paratmato.

Con stesso mezzo fu scoperta l'esistenza di rubidio nelle ceneri di moltissime varietà di tabacco, come anche nel caffè e nella barbabietola.

Il manganese ed il ferro, sebbene si trovino molto sparsi nelle piante terrestri, d'onde la tinta rossigna, bruniccia, verdognola (per la formazione di una piccolissima quantità di manganato di potassa) delle ceneri di un numero copioso di esse, tuttavolta sembrano abbondare di più nelle piante acquatiche. Il dottore Zocher ne verificò l'esistenza nelle nymphaea cerulea, nella dentata e nella lutea, nell'hydrocharis di Humboldt, nel ceratophyllum, nella Victoria regia, la quale contiene del manganese nel pennio e del ferro specialmente nella fuga.

Meyer di Copenhagen affermò di avere trovato costantemente insieme proporzioni di rame, come circostanza costante nel grano del frumento e della segala, e Grandeau valendosi dello spettroscopio, scoprì il detto metallo nelle ceneri di varie specie di vegetali.

L'acido silicico appare talvolta colla forma di concrezioni trasparenti in alcune piante che hanno qualche analogia coll'opale, e Gaubert studiò una concrezione silicea detta tabasher, che si estrae dal grande bambù delle Indie.

Quando si paragonano le analisi delle ceneri provenienti da vegetali della medesima specie, che crebbero sopra terreni diversi, si vede che non vi ha molta diversità, in ispecie qualora anche si faccia sopra piante coltivate, le quali sono cresciute in terreni che soggiacquero ad ammendamenti conformi, per la qual cosa si riconobbe che le ceneri della paglia di frumento contengono costantemente

una proporzione di silice che oscilla tra 65 a 70 per 100, e che quelle dei grani del medesimo constano quasi unicamente di fosfati. Nondimeno, se una stessa pianta sia cresciuta spontaneamente sopra terreni diversi, in allora appaiono differenze più manifeste negli elementi delle loro ceneri, differenze le quali non sono mai sì considerevoli da non potersi accorgere, come ciascuna qualità di pianta non palesi una speciale predilezione per un dato principio minerale più che per l'altro. Ed è per ciò che Malaguti e Durocher trovarono prevalente la silice nelle graminacee, nelle felci e nelle piante di brughiera, diminuita notevolmente nelle leguminose, in cui, per lo contrario, si accumula la potassa, mentre la calce vi è abbondante quando abbiano vegetato su terreni calcari, come fa negli alberi.

Alcuni chimici avevano affermato che la soda fosse respinta da certe piante terrestri, per cui non fosse possibile scoprirla nelle loro ceneri, quantunque cresciute in terreni sodiferi, ma Dehérain ebbe ad osservare che, inaffiando per un mese una pianta di patata con una mescolanza di fosfato e di nitrato di soda, e indi analizzandone i tubercoli e gli steli, che si erano sviluppati rigogliosamente, si svolse la esistenza di una quantità notevole dell'alcali.

In addietro fu attribuita un'importanza soverchia all'analisi delle ceneri delle piante intere, supponendosi che i principii minerali riscontrativi si avessero a reputare indistintamente indispensabili alla vegetazione delle piante stesse, per cui furono proposte certe qualità d'ingrassi, le quali fossero a seconda dei dati che si erano dedotti dall'analisi; se non che posteriormente si verificò che, mentre certi elementi sono da dirsi di una essenziale necessità per lo sviluppo degli organi, altri vi si riscontrano come avventizii e senza importanza di sorta.

Allorquando le radici assorbono gli umori dal terreno, ricevono con essi tutto ciò che contengono in soluzione; assumilano quello che loro torna utile, e lasciano deporre come una specie d'incrostazione negl'interstizii dell'organismo ciò che loro non possa convenire, poichè le piante sono ad un tempo meccanismi di elaborazione ed apparecchi di evaporazione.

Noi riprodurremo in varie tabelle il complesso delle analisi fatte da Berthier e da Zoeller sulle ceneri di varie piante, dalle quali apparirà manifesto come i fosfati siano in prevalenza considerevole nei grani, come le sostanze solubili nell'acqua ricca di acido carbonico ed insolubili nell'acqua pura si riscontrino in proporzioni notevolissime nelle foglie e nelle parti legnose; come, per lo contrario, torni impossibile di stabilire nulla di analogo rispetto agli steli delle piante erbacee, e il simile si dice per le radici, poichè le loro ceneri risultarono di composizione svariatissima.

Analisi di Berthier.

Quantità di fosfati in 100 parti delle ceneri.

Nomi dei fosfati	Grano in istato naturale													Grano scorticciato		
	Frumento bianco	Frumento d'Egitto	Segala	Orzo	Avena	Riso	Frumentone di Turcomania	Fagiuoli di Soissons	Altri legumi	Fiocchi verdi	Lenticchie grandi	Semple bianca	Avena mondata	Orzo pelato	Riso della Carolina
Fosfato di potassa	50,00	51,70	48,50	52,50	7,50	24,10	41,50	42,70	76,80	66,70	61,70	26,30	50,00	36,60	57,00
Fosfato di calce	22,00	20,00	20,20	15,00	16,50	24,10	18,50	8,40	9,70	22,20	6,50	29,80	15,40	25,00	21,00
Fosfato di magnesia	28,00	28,30	»	25,00	20,00	24,10	38,00	16,30	6,40	6,60	10,60	23,00	33,10	21,60	20,00
Fosfato di manganese . . .	»	»	18,30	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Totale dei fosfati	100,00	100,00	96,00	92,50	44,00	72,30	98,00	65,40	92,90	95,50	87,80	90,00	98,50	83,20	98,00

Analisi di Berthier e di Zoeller.

Quantità del carbonato di calce e della silice in 100 parti di ceneri.

	Legno		Foglie viventi				Foglie morte						
	Gelso Moretti	Pino di Bordeaux	Gelso Lhou	Pino di Bordeaux	Noce di Nemours	Mela a legno	Gelso [illegible]	Pino di Bordeaux	Noce di Nemours	Castagno d'India	Platano	Pioppo svizzero	Noce di Nemours
Carbonato di calce	47,93	68,74	53,00	65,82	51,00	11,00	53,73	84,90	73,17	48,30	54,00	84,80	62,62
Silice	»	6,43	27,70	2,00	10,20	33,00	26,19	1,60	4,74	24,00	»	7,00	6,63
Totale	47,93	75,17	80,70	68,42	61,20	44,00	78,92	86,50	77,91	72,30	54,00	91,80	69,75

	Foglie di faggio prese in tempi diversi dell'accrescimento			
	16 maggio 1861	18 luglio 1861	14 ottobre 1861	Fine di novembre 1861
Carbonato di calce	17,55	47,25	60,80	60,94
Silice	1,19	13,37	20,68	24,37
Acido fosforico	24,21	5,18	3,48	1,95

Composizione delle ceneri di qualche radice e tubercoli.

	Radice di rotbon	Tubercoli: Topinambour	Tubercoli: Patate	Tubercoli: Cipolle
Carbonato di potassa e soda	31,11	31,50	42,43	21,60
Cloruro di potassio	3,14	1,50	4,00	2,20
Fosfato di potassa	»	30,00	34,70	»
Solfato di potassa	3,93	6,00	2,80	4,00
Carbonato di calce	35,01	»	2,80	12,00
Carbonato di magnesia	4,13	»	»	10,00
Fosfato di calce	9,71	16,50	6,87	38,00
Fosfato di magnesia	»	8,50	2,50	»
Fosfato di ferro	5,09	»	1,70	»
Silice	7,88	»	2,50	»

	Patate	Barbabietole campestri	Navoni	Topinambour
Acido carbonico	13,4	16,1	14,0	11,0
Acido solforico	7,11	1,6	1,6	2,2
Acido fosforico	11,3	6,0	6,1	10,8
Cloro	2,7	5,2	2,9	1,6
Calce	1,8	7,0	10,9	2,3
Magnesia	7,4	4,4	4,3	1,8
Potassa	51,15	39,0	33,4	44,5
Soda	tracce	6,0	4,1	tracce
Silice	5,06	8,0	6,4	13,0
Ossido di ferro	0,5	2,5	1,2	5,2
Carbone, umidità e perdita	0,7	4,2	5,5	7,6

Analisi di Berthier.

Analisi di varie steli (100 parti di ceneri)

Composizione delle ceneri	Vite di Nemours	Miglio a spighe	Loto	Loto macerato	Rosa di Nemours	Foglia di frassino	Foglia di sorbo	Fieno di Nemours	Trifoglio di Nemours	Fagiuoli del Canada	Canna da zucchero
Potassa	»	3,50	»		»	3,40	»	»	»	»	22,00
Carbonato di potassa e di soda	16,40	29,40	32,68		»	»	8,50	19,20	14,44	15,52	»
Cloruro di potassio	9,20	1,10	1,64		0,78	2,90	3,00	3,64	1,94	1,94	»
Solfato di potassa	4,40	4,00	6,68		3,46	0,30	5,00	2,0	1,54	1,94	»
Fosfato di potassa	»	2,00	»		»	»	3,40	»	»	»	»
Silicato di potassa	»	»	»		4,00	»	»	»	»		»
Calce	»	»	»		»	15,70	»	»	»	»	10,00
Carbonato di calce	47,82	8,20	33,04		6,00	»	0,50	22,62	64,26	65,38	»
Carbonato di magnesia	3,85	»	3,74		»	»	»	7,39	5,07	»	»
Acido carbonico	»	»	»		1,00	»	»	»	»	»	»
Ossido di ferro	»	»	»		»	2,60	»	»	»	»	»
Fosfato di calce	15,70	7,40	20,06		6,60	9,00	9,10	11,31	8,43	5,80	»
Fosfato di magnesia	»	»	»		»	»	»	»	»	2,17	»
Fosfato di ferro	1,83	0,90	»		»	»	»	1,64	»	1,45	»
Fosfato di manganese	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»
Acido solforico	»	»	»		»	1,20	»	»	»	»	»
Silice	5,80	43,20	2,36		7,22	73,00	61,50	39,80	2,24	5,80	68,00

CENERI VULCANICHE (*chim. gen.*). — Nome che fu dato alle materie polverose che sono eruttate dai vulcani in azione. Secondo il vulcano d'onde derivano, il tempo in cui sono eruttate e gli strati diversi dell'eruzione, appaiono molto diverse di struttura e di composizione, poichè ora sono formate di particelle rudi, ora di dolci al tatto, quando di colore bruno o nero, quando bianche o bigie. Se sono molto fine si dicono propriamente *ceneri*, se di polvere alquanto grossetta, pigliano nome di *sabbia vulcanica*. Talvolta sono spinte fuori con tanta violenza, che salgono ad altezze considerevoli e sono portate da vento a grandi distanze. Nell'eruzione (1835) del Cosegüina presso il golfo di Conchagua, nel Guatemala in America, una parte della cenere fu trasportata fino a Kinston in Giamaica, cioè alla distanza di 700 miglia geografiche. Esaminando col microscopio le ceneri vulcaniche, si vede che contano di frammenti di lava, di scorie, di mica, di feldispato, di ferro magnetico, di augite, di pomice, di olivina, ecc., miste talvolta con bricciole delle roccie e dei minerali che la corrente vulcanica ebbe ad attraversare, e seco trasportò triturandole per confricazione.

Vauquelin, analizzando le ceneri uscite dall'Etna nella eruzione del 22 ottobre del 1822, vi trovò:

Silice	28,10
Allumina	8,00
Solfato di calce	18,00
Pirite di ferro	20,88
Calce	2,60
Carbone	1,00
Solfato di rame, Solfato di ammonio, Cloruri, Solfo	21,42
	100,00

Dufrénoy, analizzando le ceneri che furono eruttate nel 1797 dal cratere della solfatara nella Guadalupa, vi trovò:

Parte solubile negli acidi (Labrador)	32,61
Parte insolubile negli acidi	56,23
Solfato di allumina, potassa, calce e ferro	2,42
Acqua	8,74
	100,00

La parte solubile negli acidi conteneva:

Silice	19,12
Allumina	7,74
Ferro	2,60
Calce	3,15
	32,61

Il chimico suddetto, esaminando le ceneri uscite dallo stesso cratere nel gennaio dell'anno 1836, vi trovò

Materie insolubili negli acidi	50,88
Materie solubili negli acidi	39,72
Acqua	6,93
Solfo	0,62
Perdita	1,85
	100,00

La parte solubile negli acidi componevasi di:

Silice	23,72
Allumina e ferro	12,24
Calce	3,31
Magnesia	0,45
Alcali	»
	39,72

Nella tavola seguente riporteremo varie analisi di diverse ceneri eruttate da parecchi vulcani.

	a	a'	b	b'	c	d	e	f	g
Silice	57,60	50,0	51,55	64,9	34,2	51,6	48,7	51,3	56,9
Allumina	23,82	10,0	15,29	21,1	37,5	21,9	17,9	18,4	14,2
Sesquiossido di ferro	7,07	17,0	13,02	—	18,2	—	12,7	—	—
Protossido di ferro	—	—	—	—	6,7	10,8	—	11,7	13,9
Calce	8,75	12,0	11,18	1,4	0,7	9,3	5,5	7,5	6,2
Magnesia	—	—	—	0,7	—	3,3	2,5	4,3	4,0
Soda	—	7,0	6,22	9,6	—	2,9	4,5	4,6	2,3
Potassa	—	—	—	—	—	0,5	2,0	1,6	2,6
Acqua e perdita	2,76	4,0	2,80	3,4	1,0	0,6	6,6	0,5	—
Materia solubile nell'acqua	—	—	—	—	1,7	0,3	—	2,7	—
	100,00	100,0	100,00	100,5	100,0	107,2	101,4	102,6	100,1

a, *a'*, *b*, *b'*) Ceneri della eruzione del Cosseguina nel 1835, analizzate da Bineau, Dufrénoy ed Elia De Beaumont; contenevano 18 parti di materia decomponibile dall'acido cloridrico, e 82 p. di materia non intaccabile dallo stesso acido.

c) Ceneri del vulcano Gunnuez-Burtur nell'isola di Giava, eruttate il 4 gennaio del 1843, ed analizzate da Mayer.

d) Ceneri dello stesso vulcano della eruzione del 25 novembre 1843. Schweitzer osservò che digerendole con acqua se ne scioglieva una tenue parte (0,3 per 100) formata di sali di calce e di magnesia.

e) Ceneri a sesquiossido di ferro eruttate dall'Etna ed analizzate da Sartorius von Waltershausen nel 1853.

f) Ceneri ferrose, derivanti pure dall'Etna.

g) Ceneri della eruzione del vulcano Hella nel 1846, analizzate da Genth.

CENTAUREA (*chim. e farm.*). — La centaurea minore, *chironia centaurium* di Decandolle (*erythræa centaurium* di Richard), della famiglia delle genzianacee, fu usitatissima come febbrifugo prima che fosse scoperta la china-china, e se ne adoperavano le sommità fiorite in forma d'infuso, fatto con 8 o 10 grammi, oppure di estratto acquoso, in dose di 1 gr. e più.

Si raccolgono le sommità allorquando la pianta è in fiore, si legano a mazzetti, s'avvolgono in carta e si pongono a disseccare per meglio conservarle.

L'estratto si fa per spostamento, colla pianta secca e polverizzata, che fornisce 1 ½ del peso proprio di estratto.

Fu analizzata da Moretti, che ritrasse una *materia amara*, dell'*acido libero*, una *materia mucosa*, dell'*estrattivo* e dei *sali*.

CENTAURINA (ERITRO-) (*chim. gen.*). — Principio immediato che Mehu estrasse dalla centaurea minore, esaurendo coll'acqua distillata le sommità fiorite o la pianta intera soppestata, riducendo l'infusione a consistenza di estratto, ripigliando questo con 4 a 5 p. in peso di alcole; feltrando; ricuperando l'alcole fino ad un residuo della densità di sciloppo. Durante l'evaporazione si forma una posatura bruna, resinoide, amarissima, che non importa di separare, dacchè non intralcia il processo seguente della operazione.

Si versano quattro volumi di etere rettificato sul liquido sciloppo; si sbatte più volte, e ciò per uno o due giorni, si decanta l'etere e si rinnova sulla parte non disciolta; si decanta ancora e in ultimo si ricupera l'etere per distillazione.

Rimane nella storta un residuo giallo bruno, semiliquido, con talvolta un poco di materia cerude verde. Per evaporazione spontanea si formano cristalli di eritro-centaurina impura. Si versa la materia in pannolino fino, si lascia sgocciolare, si spreme la massa cristallina e si ridiscioglie nell'acqua bollente (in quantità di quaranta volte il volume di detta

massa), si filtra bollente e si pone a cristallizzare. I cristalli ottenuti sono colorati; ed a scolorirli valgono il carbone animale, la magnesia, la calce, la baryta, l'ossido di piombo idratato, ed il carbonato di baryta artificiale.

Fa d'uopo, ad averli puri, che si sciolgano nell'etere di commercio, si aggiunga del nero animale, in proporzione di venti volte il peso dei cristalli, ed agitare di tempo in tempo per circa quindici giorni. Quando la soluzione eterea apparisce incolora, si pone a svaporare, e se ne hanno cristalli grossi e scoloriti perfettamente. Col solfuro di carbonio, la benzina e l'essenza di trementina non si toglie l'entrito-centaurina dall'estratto alcoolico tanto compiutamente come si fa coll'etere.

La centaurea secca fornisce appena $\frac{1}{1000}$ della sostanza, colla pianta fresca se ne ritrae di più.

L'entro-centaurina pura è incolora, inodora, insipida, neutra alle carte probatorie e non graveolente. Si fonde a 136° centigr., nel raffreddare cristallizza. Non è volatile, e quando si scalda a temperatura più elevata incarbonisce, nè lascia residuo alla fiamma ferruminatoria. Sciolta nel cloroformio non agisce sulla luce polarizzata. Non si dimostra fluorescente, come fanno l'esculina ed il solfato di chinina, quando si ponga in ambiente illuminato dal sole in combustione, in soluzione non è dicroica.

È poco solubile nell'acqua, che a + 15° ne prende 1 p. per 1630 di essa, ed 1 p. per 35 p. di bollente. Si scioglie a + 15° in 48 volte il peso di alcole di 86 centesimali. Si scioglie più copiosamente nel cloroformio, di cui 13 p. ne sciolgono 1 parte. L'etere la scioglie appena, occorrendone 245 p. di ben rettificato per 1 p. Gli olii grassi e volatili, la benzina ed il solfuro di carbonio la sciolgono facilmente, e più a caldo, d'onde si depone cristallizzata. Gli acidi ne accrescono la solubilità senza combinarsele, l'acido solforico concentrato la scioglie in copia, senza colorarsi, e la depone cristallizzata ed incolora quando si diluisca coll'acqua. Gli acidi nitrico concentrato, cloridrico, cromico e piombico non l'intaccano, gli alcali neppure la trasformano. Non è intaccata dal cloro, dall'iodio e dal bromo, tuttavia, quando è fusa, si altera profondamente se vi passa sopra una corrente di cloro. Non è nemmeno alterata dall'ossido d'argento, dal tannino, dal creosoto, dall'acido fenico, dal bisolfito di soda, dagli acetati di piombo, dai cloruri di platino, mercurio, ferro, ecc. Col permanganato di potassa reagisce a freddo.

Alla luce diretta l'entrina pura si colora rapidamente in roseo, poi in rosso vivace; nè i cristalli, visti col microscopio, mutano di forma: il fenomeno succede senza mutamento di peso e nei vari gas, come idrogeno, ossido di carbonio, idrogeno solforato, acido solforoso, ecc. Così colorata non si fissa sulle fibre tessili, e conserva la solubilità, fornendo soluzioni scolorite che la riducono in cristalli senza colore. Anche il solo calore la riduce allo stato di scoloramento. Scaldandola in tubetto fino a 130°, perde il rosso interamente, e lo riprende ponendola alla luce, per riperderlo a 130°, e così via via, alternando, e ciò nell'aria, come nei gas inerti. I raggi più rifrangenti possono solo modificarla, e così la luce quando attraversa dei liquidi colorati con certe sostanze saline, come il nitrato di urano ed il nitrato di rame ammoniacale, mentre le soluzioni di solfato di chinina, di esculina e di nitrato di rame ammoniacale impediscono che la luce la colori.

Un cristallo di entro centaurina entro atmosfera di cloro non si colora alla luce, mentre succede l'opposto in atmosfera dei vapori di bromo, ed entro soluzione di bromo e di iodio nel solfuro di carbonio.

Vedesi da ciò come l'entro-centaurina possa fornire un ottimo mezzo sperimentale per riconoscere quali soluzioni siano atte a concedere il passaggio a certi raggi attivi della luce solare. Mehu analizzandola vi trovò carbonio 67,66, idrogeno 5,09, ossigeno 27,25, e ne dedusse la formola $C^{18}H^{10}O^{8}$.

CENTAURINA (*chim. geo.*). *Vedi* Cnicina.

CENTRALLASSITE (*chim. min.*) — In un trappo della Baia di Fundi si trovano certe concrezioni sferoidali formate da lamelle irradianti dal centro alla periferia. La crosta esterna è di *cerinite*, varietà di beulandite, di composizione:

SiO^2	57,57
Al^2O^3	12,66
Fe^2O^3	1,14
CaO	9,82
MgO	1,87
K^2O	0,37
H^2O	15,09

La parte centrale è di *cianolite*, sostanza amorfa, bianca, di composizione:

SiO^2	73,33
Al^2O^3	1,04
CaO	17,86
K^2O	0,57
H^2O	7,15

Intermedia fra l'una e l'altra sta la centrallassite, la cui composizione è assai analoga a quella della disclasite delle Isole Feroe. Tutte tre queste sostanze vennero analizzate da Haw. La centrallassite si compone:

SiO^2	58,86
CaO	27,92
MgO	0,16
K^2O	0,59
Al^2O^3	1,14
H^2O	11,41
	100,08

Notevole i meccanismo si notano, tutti e regolari, di sostanze così diversamente costituite nella loro chimica natura.

CERA (*chim. gen.*) — La generica denominazione di cera abbraccia e comprende in sè molti corpi di origine animale o vegetale, che hanno a comune con i corpi grassi le proprietà di essere fusi, insolubili nell'acqua, solubili nei liquidi molto ricchi d'idrogeno fusibili a temperatura non elevata, e perfino le proprietà di essere notevoli al tatto. La maggior parte delle cere sono formate da un miscuglio di due o tre diverse sostanze di natura e proprietà diverse, alcune delle quali saponificabili, altre no. Tra le prime è da ricordare l'acido cerotico della cera delle api ed il cerotato di cerile della cera della Cina, tra le seconde, la miricina e la cerolina, che si trovano in varie qualità di cera. Le tre materie cerose saponificabili ora ricordate sono le sole delle quali sia ben nota la chimica costituzione, ed è lecito presagire che lo studio precoce delle sostanze che si potranno isolare dalle molte cere a noi note, sarà per fruttare a chi lo intraprenderà la scoperta di non poche ed importanti combinazioni spettanti alla serie degli acidi grassi, degli eteri composti, ecc. Nello stato presente delle nostre cognizioni non ci è dato poter fare altro che tessere brevemente la storia di ogni diversa qualità di cera in particolare, principiando da quella che, per le sue utili proprietà, in Europa almeno, si può dire francamente la più importante di tutte le altre.

Le cere sono corpi assai diffusi in natura, si trovano sulla superficie delle foglie e dei frutti di alcune piante, ma soprattutto nel pulvino, e si producono per secrezione nel corpo di non pochi insetti.

Cere animali.

Cera delle api. — Le api si servono di questa materia per formare le celluole esagonali dei favi. Per qualche tempo si è creduto che questi piccoli animali, che per la loro operosità e disciplina offrono attrattivo esempio anche all'uomo, trovate che si discendono sopra tutto gli altri perfetto, raccogliessero la cera alla superficie delle piante, e che si pulisse e pulverulo dei fiori si riducesse nella stomaco degli insetti medesimi allo stato di cera. Ma Bonnet dapprima osservava che questa materia si secerne al disotto degli anelli dell'addome delle api operaie, e Huber è poi giunto a scoprire il meccanismo di questa secrezione. Sollevando infatti i segmenti inferiori dell'addome delle api, vi si trovano due piastrelline bianche per ogni segmento, raccolte entro otto cavità, che solamente si vedono nelle operaie e non nelle altre api.

Oltre di che, Huber, costringendo le api a vivere confinate in luogo ben chiuso e a nutrirsi solamente di miele e di zucchero sciolto nell'acqua, vide che producevano e depositavano cera come le api libere, ed altri naturalisti autorevoli confermarono in seguito questo importante risultamento.

Estrazione ed imbiancamento. — La cera dei favi recenti e che succia non contengono quale è bianca, ma a poco a poco diviene colorata di giallo o di scura come si presenta la così detta cera vergine del commercio, che viene ottenuta sciogliendo nel miglior modo possibile il miele dai favi, oppure spremendo i favi stessi, e poi lasciandone il residuo nell'acqua calda. La cera liquefatta che galleggia sull'acqua si cola per tela e poi si getta in forme di terra o di legno per averla in panelli.

Prima di adoperare la cera nei molteplici suoi usi si suole ridurla bianca, ciò che si consegue distruggendo o meglio modificando non sostanze colorante che contenne la cera vergine, ed è per ciò che non sono apprezzabili le differenze che si notano nelle risultanze delle analisi chimiche eseguite sopra le due diverse qualità di cera (Lewy).

La cera comunemente si imbianca esponendola, ridotta in trucioli o nastri piccoli (stato in cui prende nome di garzuolo) all'azione alternativa della diretta luce del sole e della rugiada, o delle annaffiature con acqua. La durata dell'imbiancamento varia a seconda della provenienza: quella di Barberia, che è dura molto e di color giallo verdastro, imbianca più presto di ogni altra; la nostrana invece è più tardiva, e si comporta differentemente secondo il paese di dove si viene. Per l'azione dell'ossigeno però essa imbiancherebbe con maggior sollecitudine, o forse ancora più sollecitamente per quello dell'ozono. Il professore Landolt trovò, molti anni or sono, che, facendo passare una corrente d'aria atmosferica o meglio di gas ossigeno attraverso la cera liquefatta in poche ore diveniva bianca. Anche per mezzo del cloro o degli ipocloriti si può e sollecitamente scolorare la cera, ma, ciò non ostante, non è da seguirsi tal espediente, giacchè, per quanto si lavi la cera con esso imbiancata, rimane del cloro allo stato corrispondente di prodotto di sostituzione, il quale nella combustione sviluppa delle nocive emanazioni di acido cloridrico. Alcuno ha proposto il carbone animale (Berglier), altri di agitare la cera con una piccola quantità di acido solforico diluito con 2 p. di acqua e piccola quantità di nitrato di sodio (Sully), altri ancora ha proposto il manganato di potassa, ma è necessario riconoscere che nessuno dei nuovi metodi ha dato migliori effetti dell'antico, e così giustamente si rimprovera di essere troppo lungo.

L'essenza di trementina può servire ad imbiancare la cera, e l'operazione è resa assai pronta coll'aiuto del calore e della luce; con 2 p. di quella essenza si imbiancano 8 p. di cera gialla in un ed otto giorni. La mescolanza delle due materie si scalda

fino a che comincia l'azione, si fa evaporare l'essenza e poi si espone la cera al sole (Saverio Schmidt, 1866).

Proprietà. — La cera gialla fonde tra i 62 e 63° c., e la cera bianca tra i 64 e 65° c.; essa è dura a 0°, ma al calore delle mani si rammollisce; è insolubile nell'acqua, ma si scioglie del tutto negli olii e nelle essenze, è più leggiera dell'acqua fredda, ma più pesante dell'acqua calda, e non conduce l'elettricità.

Composizione chimica. — Prima di ogni altro, John separava dalla cera due materie grasse diverse: una solubile nell'alcole che in principio si disse cerina, ed oggi chiamasi *acido cerotico* (Brodie) (vedasi questa voce), l'altra poco solubile nello stesso solvente, e che distinguesi da più ancora col nome di miricina (Boudet e Boissenot), sebbene Brodie dimostrasse che è *palmitato di miricile*. Oltre di questi due costituenti principali, la cera gialla contiene piccole quantità di cerolina (4 a 5 per 100), e quantità piccolissime di materia colorante e di certi altri corpi, ai quali deve il proprio odore ed una certa natività.

Sembra che le proporzioni dell'acido cerotico e della miricina possano variare notabilmente, stante che John, come pure Burkhala e Brandes, ritengono che l'acido cerotico formi i nove decimi della cera delle api; mentre per Boudet e Boissenot non ne formerebbe che i sette decimi. Nella cera del Ceylan Brodie non ha ritrovato punto di questo acido, che invece figurava per 22 su 100 nella cera della contea di Surrey (Inghilterra). D'altra parte Hesse esaminò una cera che conteneva 90 per 100 di miricina.

La composizione centesimale della cera delle api è stata determinata da varii chimici; ma i risultamenti degni di maggior fede sono quelli conseguiti da Lewy e che qui registriamo.

	Cera gialla e vergine			Cera bianca e imbiancata	
Carbonio	80,00	80,48	80,20	79,27	79,20
Idrogeno	13,36	13,36	13,44	13,22	13,15
Ossigeno	6,74	6,14	6,36	7,51	7,65

La cera bianca contiene un po' più di ossigeno della cera vergine, e siccome sembra che la quantità dell'acido cerotico e della miricina non cambino affatto nell'imbianchimento, egli è da credersi che l'ossigeno sia assorbito principalmente dalla materia colorante.

Chevreul, trattando con la potassa caustica la cera, ottenne una sostanza acida che egli mostrò di credere formata di acido margarico e di acido oleico (ma che sarà stato piuttosto acido cerotico impuro), ed una seconda sostanza che disse *cerosina*, fusibile a 70°, la quale, avendo la stessa composizione centesimale della miricina (Etling), potrebbe essere con più ragione considerata la stessa miricina più o meno pura.

Sottoponendo la cera delle api alla distillazione a secco, somministra dapprima una soluzione acquosa con piccole quantità di acido acetico e propionico (Poisch.), poi una materia oleosa densa, che per il raffreddamento si rapprende in una massa butirrosa di carotene (Etling), quindi distilla un idrocarburo liquido, che contiene al certo diversi polimeri dell'etilene, perchè presenta un punto di ebollizione molto variabile. Nella storta rimane poco residuo carbonoso, e durante tutta l'operazione si svolge acido carbonico e gas illuminante.

Tra i prodotti della distillazione a secco della cera non si trova traccia nè di acroleina nè di acido sebacico (Etling), così che nettamente la differenzia dai corpi grassi.

L'acido nitrico bollente trasforma la cera in acido pimelico, acido adipico ed acido mucinico, che sono gli stessi prodotti di ossidazione dell'acido stearico (Gerhardt, Rosalès).

La cera è saponificata dalla potassa. Del resto in tutte le reazioni chimiche si comporta precisamente come un miscuglio di acido cerotico e di miricina.

Cera delle Andequeres. — Un piccolo insetto molto comune all'est delle Cordigliere della Nuova Granata, chiamato *caneja*, che in spagnuolo esprime la generica designazione dei *melipone*, costruisce sopra uno stesso albero moltissimi alveari assai piccoli, che non danno più di 250 grammi di cera gialla, somigliante a quella delle api. Essa viene raccolta sopratutto dagli Indiani della tribù dei Tamas, che vivono sulle rive del Rio Coqueta e alla parte superiore del fiume Maddalena.

Fusa nell'acqua bollente, questa cera si purifica alquanto, ma conserva sempre colore giallastro, in tale stato fonde a 77° c., ha una densità di 0,917 a 0°.

L'alcole bollente discioglie una materia oleosa e della *cerosina* che per il raffreddamento si depone cristallizzata, mentre la materia oleosa si ricava dall'alcole coll'evaporazione; il residuo del trattamento alcoolico è costituito da *cerosiliina*. Con tal mezzo Lewy separò da questa cera le tre sostanze nelle proporzioni qui notate:

Cerosiliina e cera di palma (fusibile a 72°) circa	50
Cerosina e cera della canna da zucchero (fusibile a 82°)	45
Materia oleosa	5
	100

La composizione centesimale della cera medesima fu stabilita dal predetto Lewy nelle seguenti cifre

Carbonio	81,65	81,67
Idrogeno .	13,61	13,50
Ossigeno	4,74	4,80
	100,000	

Cera della cocciniglia del fico. — Adolfo Targioni-Tozzetti riconobbe che il *pidocchio del fico* è una cocciniglia, simile alle cinque o sei specie di insetti americani ed asiatici che danno cera. Da tale insetto (*columnea testudiniformis* Targ.-Tozz., o *coccus cacti* Fabr.) si può estrarre la cera con risultanze sensibilmente differenti per mezzo dei solventi, o per mezzo della fusione, come dimostrò Fausto Sestini, che si occupò (1866) dello studio chimico di siffatta materia cerosa.

Trattando coll'etere 100 parti di cocciniglia del fico si ottengono circa 65 parti di cera giallo-rossastra, fusibile tra 51 e 52° c., molto solubile nell'etere, e parzialmente nell'alcole. Essa componesi di:

51,3	di ceroleina
12,7	di acido cerotico
35,2	di miricina
0,8	perdita
100,0	

Oltre di che, contiene piccole quantità di acidi grassi volatili, in ispecie di acido valerianico e butirrico.

Allorquando poi si pongano e si racchiudano le cocciniglie del fico morte e disseccate in un sacchetto di tela, immergendole nell'acqua bollente e spremendole, si ottiene 1 60 per 100 circa di sostanza cerea dal peso degli insetti, la quale galleggia sull'acqua e per raffreddamento si rapprende in massa bigio-scura, piuttosto fragile, opaca, dotata di leggera lucentezza grassa; ma fusa di nuovo si fa molto lucida nella superficie, tra i 38 ed i 40° c. si rammollisce e non fonde che verso i 57° c. Fondendo la cera grezza e facendola filtrare per tela molto fitta una o due volte, perde un po' del suo colore e diviene grigia, e forse con appositi filtri di lana si potrebbe scolorare molto di più

Uno stoppino rivestito di cera grezza brucia con fiamma fuligginosa ma, togliendole coll'alcole ordinario la maggior parte della ceroleina, si ottiene circa il 45 per 100 di una qualità di cera fusibile tra i 62 ed i 66° c., poco fragile, e che dà candele che bruciano senza fumo.

Cera nera delle Indie orientali (W G Smith, 1868). — Questa cera, che si crede provenga da una specie particolare di api, forse dalle api nere che hanno i loro nidi sotto terra, viene importata da Madras. I suoi pani presentano due strati il superiore, colorito di nero, ha frattura concoide, densità = 0,985; l'inferiore, più sottile dell'altro, colorito di nero brunastro, ha frattura granulare e densità = 1,062. Essa fonde a 64°,5 c. e si compone delle seguenti materie:

Ceroleina	15,054
Acido cerotico	63,602
Materia colorante insolubile nell'etere	17,088
Materia colorante solubile nell'etere	4,253
Ammoniaca.	traccie
	99,997

Cere vegetali

Cera della canna da zucchero o cerosa. — Dalla canna saccarifera, ed in modo speciale dalla sua varietà violetta, per mezzo di raschiatura si ottiene questa cera sotto forma di polvere bianca, che si purifica disciogliendola più volte di seguito nell'alcole bollente e facendola cristallizzare (Avequin).

Si presenta, quando è pura, in lamelle perlacee, molto leggiere, che non ungono punto la carta; fonde a 82° c., non si scioglie nè nell'alcole freddo, nè nell'etere, ma bensì nell'alcole bollente, è inoltre molto dura e facilmente si riduce in polvere.

La composizione della cerosia è stata così stabilita:

	Carbonio			Idrogeno		
Dumas	81,4	81,2	81,0	14,2	14,2	14,0
Lewy	81,4	81,6	81,7	14,2	14,2	14,0

Tali cifre si accordano assai bene colla formola $C^{54}H^{110}O$, ma non sappiamo quale sia la vera *funzione chimica* di questa sostanza.

Acido cerosico, $C^{54}H^{109}O^{3}(?)$, (Lewy). — Trattando la cerosia con calce potassiata a 250° c., essa convertesi in acido cerosico, che si purifica saturandolo colla barite, riprendendo con alcole il composto salino, e scomponendolo poscia con acido cloridrico

L'acido cerosico è bianco, cristallizzato, fusibile a 93°,5 c., poco solubile nell'alcole e nell'etere bollenti, ma si discioglie a caldo nella nafta, e cristallizza da essa per raffreddamento.

Lewy trovò nell'acido cerosico

Carbonio			Idrogeno	
80,11	80,15	80,06	13,25	13,44

Cera di palma o ceroxilina. — Gl'Indiani, raschiando l'epidermide di una specie di palma (*ceroxylon andicola*), che vegeta in gran numero nella Nuova Granata, e facendo bollire la raschiatura nel-

Turqua, si procurano questa cera, che viene a sopranuotare sull'acqua, non fusa, ma assai rammollita. Nel suo stato naturale ha l'aspetto di polvere bianco-grigiastra; ma, purificata col trattamento dell'acqua e dell'alcole bollente, è bianca-gialliccia e poco solubile nell'alcole anche se ben caldo, fonde a 72°. Coll'analisi elementare vi si trovò, da tre diversi sperimentatori, uguale quantità di carbonio e d'idrogeno.

	Carbonio	Idrogeno
Boussingault . .	80,480	13,290
Levy	80,730	13,300
Teuchmacher	80,280	13,200
Media .	80,497	13,263

Cera del chamerops. Vedi CHAMEROPS.

Cera di carnauba (Levy, 1845). — Sulle foglie giovani della *copernicia cerifera* (palma) trovasi una crosta sottile di questa cera, che si raccoglie in abbondanza nella provincia del Ceara ed in altre parti al nord del Brasile, secondo alcuni le foglie e facendo fondere nell'acqua bollente si hanno scaglie di cera che mani facilmente se ne distaccano.

La cera di carnauba fonde a 84°, è di colore giallo chiaro con una leggera tinta verdastra, la sua densità è 0,99907 contiene 0,14 di ceneri.

Levy la dava come interamente solubile nell'alcole bollente, ma P. Berard, che la esaminava nel 1858, assicura che non è così, giacchè, secondo quest'ultimo, cederebbe all'alcole bollente molto acido cerotico e darebbe un residuo insolubile fusibile a 86°, che egli crede ma non sarà contenuto alla myricina, sebbene non abbia potuto determinare l'acido od l'alcole da cui derivi.

Stando invece alle risultanze ancor più recenti di Nevil Story Maskelyne (1860), dalla cera di carnauba colla saponificazione si ricaverebbe alcole melissico, $C^{60}H^{62}O$, fusibile a 88°, e piccole quantità di altri principi intermedii difficili a separarsi: un alcool, $C^{30}H^{62}O$, fusibile a 78°, estratto per mezzo di ripetute cristallizzazioni nella benzina e nell'etere, ed un altro corpo, $C^{30}H^{60}O^2$, fusibile a 105°. Il predetto sperimentatore, per ben caratterizzare l'alcole melissico ricavato dalla cera di carnauba, ha preparato alcuni derivati, ma, a dir vero, le risultanze non favoriscono gran fatto la sua tesi. L'etere iodidrico, per esempio, fonde a 67°, e la sua composizione concorda meglio con la formula $C^{30}H^{61}I$, che con l'altra $C^{60}H^{61}I$, che lo dovrebbe rappresentare. L'acido, che per l'azione della calce a 270° se ne ottiene, risponde tanto alla formula $C^{30}H^{60}O^2$ quanto all'altra $C^{60}H^{60}O^2$. L'analisi del sale d'argento conduce alla formula $C^{30}H^{59}AgO^2$, e quella del sale potassico dell'acido solfoconiugato alla formula $C^{30}H^{61}KSO^4$. Inoltre il sig. N. Story Maskelyne non ha ancora stabilito la natura dell'acido e degli acidi che sarebbero accoppiati coll'alcole melissico (*), a motivo della difficoltà offerta da una materia resinosa che tenacemente ad essi aderisce.

In tale stato di cose giova tener note anche delle composizione centesimale della cera di carnauba determinata da Levy:

	Carbonio	Idrogeno	Ossigeno
I.	80,38	13,07	6,57
II.	80,29	13,07	6,64

Cera di myrica o cera vegetale. — Facendo bollire con acqua i frutti del myrica cerifera (albero comunissimo nella Louisiana e nelle regioni temperate della India), e schiacciandoli appena son rammolliti, si ottiene cera un quarto del loro peso di cera, che si raccoglie con un cucchiaio di ferro, si filtra per una grossa tela, e quando è solidificata, si rifiltra, si getta in stampi e poi si pone in commercio. Essa presenta colore che varia dal grigio giallastro al verde intenso, secondo che contiene, o no, della clorofilla, ha odore balsamico e leggermente aromatico, la sua densità è di 1,000 circa, fonde tra 47 e 49° e offre durezza e fragilità maggiore di quella della cera delle api. L'alcole scioglie circa $^1/_6$ di questa cera, l'etere $^1/_4$, e l'essenza di trementina $^1/_{10}$ del suo peso. La potassa la saponifica, e gli acidi del sapone fondono a 61° e non contengono nè acido oleico, nè acido stearico e margarico, come aveva trovato Chevreul analizzando un campione probabilmente sofisticato di questa cera.

La parte meno fusibile di questi acidi è costituita da acido palmitico, $C^{16}H^{32}O^2$ fusibile a 62°; la più fusibile è acido laurico $C^{12}H^{24}O^2$, fusibile a 43°, che sono ambedue accoppiati nella cera vegetale alla glicerina. Ma i $^1/_6$ di questa materia cerosa sono formati da acido palmitico libero (Moore, 1863).

L'analisi elementare eseguita da Levy diede le seguenti risultanze:

Carbonio	Idrogeno	Ossigeno
74,23	12,07	13,70

La cera di myrica servirà benissimo alla preparazione dell'acido palmitico puro, ma può riservare anche utili applicazioni in sostituzione della cera delle api, della quale possiede egual potere illuminante, ma più facilmente s'imbranca, e costa cera un quarto di meno. Può essere usata ancora per indurire e rendere meno fusibili le candele steariche e di paraffina.

Cera di bacche. — Secondo Adolfo Brongniart, questa cera proviene dal *myrianthes bacaba* Schott; essa è bianca-giallastra, si scioglie nell'alcole bollente, fonde a 35°.

La sua composizione centesimale si può rassumere nelle cifre qui unite (Levy):

Carbonio	Idrogeno	Ossigeno
74,37	11,10	14,53
74,39	11,13	14,48

Come facilmente si scorge, questa cera ha molta analogia con quella di ceuba.

Cera vegetabile del Giappone — Questa cera è prodotta dalle bacche del *rhus succedaneum*, sull'epidermide delle quali si trovano molte granulazioni che contengono 14,6 per 100 di cera. Il punto di fusione di questa materia è 53° e si compone di tre materie diverse

1° 12 per 100, solubile nell'alcole freddo di natura acida, fonde a 41°.

2° 55 per 100, solubile nell'alcole bollente, fonde a 57°.

3° 33 per 100, insolubile nell'alcole, fonde a 55° (C. T. Jackson e W. Rogers, 1860).

Secondo Meyer e Sthamer, la cera del Giappone sarebbe palmitina, e perciò cogli alcali si saponificherebbe producendo un palmitato alcalino e glicerina. Bussy ha mostrato che la palmitina ha diversi punti di fusione da 46 a 61,7 a 62°,8, corrispondenti ad altrettante modificazioni fisiche. Perciò la cera del Giappone sarebbe un vero grasso, analogo all'olio di palma

Sembra frattanto che si confondano sotto il nome di cera del Giappone due prodotti diversi: uno è una vera cera e fonde verso 81° e, l'altro è un *sego* vegetabile fusibile tra i 40 e i 50°, e quest'ultimo appunto sarebbe quello studiato da Meyer e Sthamer, che s'importava anche prima che il commercio del Giappone fosse aperto agli Europei. La maggior parte degli autori di chimica oggi però ritengono che la cera del Giappone sia palmitina

Cera d'ucuba — Un arbusto del genere miristica (*M. officinalis* secondo Martius, *M. ucuba* secondo Humboldt e Bonpland, *M. sebifera* secondo Schwartz), che è molto diffuso nella regione del Para, e che si trova anche nella Guiana francese, produce un frutto grosso come una palla da fucile, con un nocciolo ricoperto da una pelacola densa, colorita di rosso cremisi. Pestando il frutti noccioli e facendone bollire la polpa per qualche tempo con l'acqua se ne estrae una cera particolare, nel paese adoperata a far candele, giacchè i semi rendono $^1/_{10}$ del loro peso di prodotto.

Questa cera è bianco-giallastra, solubile nell'alcole bollente, fusibile a 30°,5, e contiene (Lewy)

Carbonio	Idrogeno	Ossigeno
73,90	11,40	14,70
74,09	11,30	14,61

Cera del sughero (*cerina di Chevreul*). — Si estrae dal sughero, privato della sua parte esterna e tagliato in sottili lamine, per mezzo dell'etere e dell'alcole, e nella quantità di 2 circa per 100 essa rammollisce nell'acqua bollente. Di prima preparazione ha color bruno giallastro, ma in seguito a nuove cristallizzazioni prende forma di aghi incolori. Sembra che la potassa non l'attacchi, e la sua costituzione risponde alla formula $C^{34}H^{66}O^{4}$

Trattando questa cera con acido azotico si svolge acido carbonico ed ossalico e producesi un nuovo corpo, che Doepping chiamò *acido cerico*: materia bruna, diafana, che contiene

Carbonio	Idrogeno	Ossigeno
64,4	8,7	26,9
61,1	8,8	27,1

Il sale piombico dell'acido cerico è bianco, insolubile e contiene

Carbonio	Idrogeno	Ossigeno	Ossido di piombo
51,1	6,9	19,2	22,8

Cera delle foglie di cavolo. — La cera che si trova alla superficie delle foglie dei cavoli fonde a 75°, e non si saponifica cogli alcali (Chevreul). Le altre sue proprietà la farebbero d'altra parte assimigliare alla miricina

Cera dei frutti del sorbo e della scorza del melo. — Dai frutti del sorbo si ricava con l'etere una materia cerosa che sembra identica con quella che si ottiene come prodotto secondario nella preparazione della floridzina, tanto che Mulder attribuisce ad esse cere, come identiche, la stessa formula $C^{40}H^{40}O^{4}$ desunta dalle resultanze dell'analisi elementare

	Cera dei frutti del sorbo		Cera della scorza del melo	
Carbonio	69,17	69,16	68,89	69,04
Idrogeno	8,91	8,85	9,22	9,32

Questa cera è più solubile nell'etere che nell'alcole, fonde a 83°, gli alcali non la saponificano che parzialmente, ciò che dà a credere che sia un miscuglio di diverse materie

Cera della paglia dei cereali — Dalla paglia dei cereali Radziszewski (1869) ha estratto una qualità di cera, che fonde a 42°, bolle senza scomporsi verso 300°, cristallizza in lamine dalla soluzione alcoolica. È bianca, grassa al tatto, ha odore di paglia fracida (il per lente da qualche impurità), insolubile nelle lacune alcaline. Il bromo l'attacca e dà un prodotto di sostituzione, l'acido nitrico l'attacca difficilmente anche a caldo, e produce un corpo solubile negli alcali. L'acido solforico caldo la scioglie par esso

Cera delle foglie di diverse piante — Le materie che colorano le foglie di rosso o di giallo sono per il solito accompagnate da una cera particolare, la quale, secondo Mulder, si trova anche in tutte le fo-

glie verdi, deriva dall'amido per l'azione della clorofilla, e gode di un certo ufficio nell'esalazione dell'ossigeno che avviene nelle foglie. Che che ne sia, egli è certo che dall'erba dei prati, dalle foglie di lilac o siringa di vite si ottiene coll'etere e poi coll'alcole bollente una cera quasi incolora che presenta la stessa o quasi la stessa composizione centesimale della cera delle api:

	Cera d'erba	Cera di lilac
Carbonio	79,83	80,46
Idrogeno	13,33	13,28

Cere fossili *Vedi* OZOKERITE *e* SCHEERITE.

CERA (franc *Cire*, ing! *Wax*, ted *Wachs*, oland *Wasch*, russ. *Wosk*; spagn. e portogh *Cera*) (chim *tecn.*). — Nel comune linguaggio si dà il nome di cera a quel materiale di secrezione delle api che è solido, insipido e combustibile, e che per composizione e per la maggior parte delle sue proprietà s'infamiglia coi corpi grassi; *cere* diconsi pure, in genere, quelle sostanze di origine animale o vegetale che hanno analogia colla cera delle api.

Lewy fece nel 1844 l'analisi di tutte le cere commerciali; il seguente quadro ne riassume i risultati:

	Cera delle api		Cera				
	gialla	bianca	della Cina	della murica	della carnauba	della palma	del Giappone
Carbonio	80,20	70,20	80 06	74,23	80,36	80,48	73,05
Idrogeno	13.44	13,15	13,30	12,07	13,07	13,20	11,97
Ossigeno	6,36	7,65	6,04	13,70	6,57	6,23	14,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Cera delle api.

La cera, quale si ricava per semplice fusione nell'acqua bollente dei favi spremuti col torchio, è detta *cera vergine*. In allora è un corpo solido, compatto, di un colore giallicio, di un odore speciale e che si liquefà fra i 62 e i 63°. L'alcole e l'etere bollente la disciolgono nella proporzione di 20 per 100 circa, è molto più solubile negli olii fissi, nelle essenze e soprattutto nell'essenza di trementina. È secca piuttosto che grassa al tatto, tenace e nel tempo stesso fragile, la sua frattura è netta ed alquanto granellosa, la sua densità è = 0,975.

Estrazione. — Abbiam già detto come la cera si estragga dai favi per via di fusione. A tal fine occorre una caldaia piuttosto grande, dovendosi lasciar vuoto un quarto circa della sua capacità per la bollitura. Per 10 chilogrammi di favi (stati prima perfettamente smelati col torchio) abbisognano da 35 a 40 chilogrammi d'acqua. Si porta il liquido alla bollizione rimuovendolo con un agitatore, e quando minaccia di uscire dalla caldaia vi si versa un po d'acqua fredda; il miele che ancor rimaneva nei favi si discioglie e la cera si porta a galleggiare alla superficie del liquido. Quando è ben fusa si alienta il fuoco onde non bolla soverchiamente, chè in tal caso diverrebbe secca, fragile e bruna, cose tutte che nocerebbero al suo imbianchimento.

Quando la cera è molle per modo che il bastone la rimanga senza sforzo e che la superficie mostri, bollendo, fenditure gialle, si reca al pressoio, anticipatamente bagnato con acqua bollente, poi si versa la cera in un sacco di tela forte e sottoponesi al torchio per mondarla della feccia. Di questa ne rimane una quantità abbastanza grande per essere ricercata dai fabbricanti di tele cerate.

La cera deve colare nel gran vaso dell'acqua bollente. Quando il torchio non opera più con effetto, si pone ancora altr'acqua bollente in detto vaso a fine di liquefarvi di nuovo la cera, poi si copre il recipiente lasciandone a nudo la circonferenza acciò gli orli circolari della cera, freddandosi, si stacchino dalle pareti. Il calore concentrato nel vaso superiore fa discendere le prime fecce sotto la cera, e si agevola così il suo purgamento con la seconda fusione.

Bisogna lasciar raffreddare la cera durante dieci a dodici ore, secondo la sua grossezza, il centro è l'ultimo a rappigliarsi, e se ritirasi la cera troppo presto, sebbene appaia rappresa, la parte centrale potrebbe non essere ancora assodata, e ciò farebbe crepare la massa e converrebbe ricominciare la fusione. Ritirando la cera vuoi torre via, raschiandovela, la feccia che vi sta sotto. I 10 chilogrammi di favi bene smelati si riducono così alla metà del loro peso.

I cerajuoli pregiano più la cera in grossi pani che quella in piccoli, i quali si compongono comunemente di cera troppo cotta. Pel commercio bisogna che i pani siano da 6 ad 8 chil. ed i più grossi da 8 a 12. Quando si ha cera di prima fusione in quantità sufficiente per far pani del soddetto peso, si divide in più pezzi da bollire separatamente, si minuzza poi ciascun pezzo acciò possa agevolmente fondersi. La fusione si fa anche in tal caso in acqua bol-

lente, osservandosi quelle cautele che abbiamo sopra descritte.

Imbiancamento. — Le manipolazioni che abbiamo descritte, e che eseguisce per lo più l'agricoltore, danno una cera più o meno gialla, bruna o nera e talora anche un po' verdognola. È in tale stato che viene raccolta in commercio dai ceraiuoli, i quali si propongono, prima di ogni cosa, di imbiancarla. Avvene di quelle con i arte può dare bianco bellissimo, ed altre che resistono colorate. Un fatto curioso costantemente osservato è questo, che più il miele degli alveari è bianco, più la cera resiste all'imbiancamento. Invece i mieli bruni o rossi, che sentono di manca, quali sono quelli delle contrade paludose dei luoghi dove si coltiva il grano turco, delle foreste o delle lande in cui abbondano i cespugli, sogliono dare buona cera, e dicasi lo stesso de' mieli gialliccini.

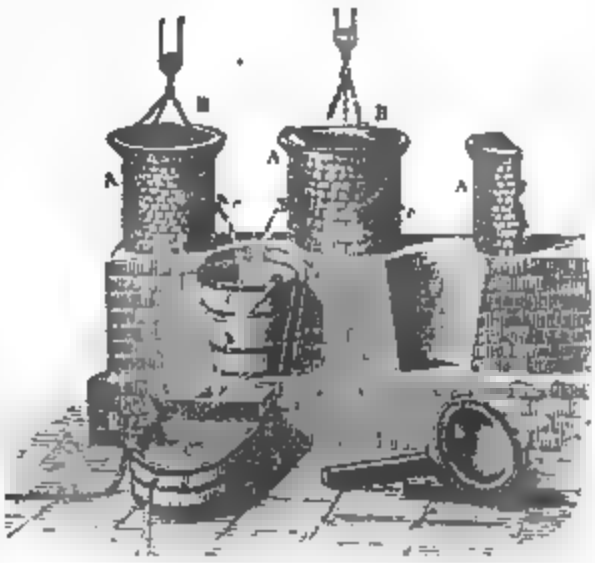
La cera di Levante e di Barberia è ricercatissima per l'imbiancamento, perchè si scolora prontamente. Le nostre cere e quelle del mezzodì della Francia e della Spagna sono, per lo stesso motivo, le migliori d'Europa; vengono in seconda linea le cere della Russia, di Amburgo, del Portogallo e quelle delle Indie e dell'America del N., e sono invece di più difficile imbiancamento quelle di Danzica, di Kœnigsberg e del Senegal, questa ultima tuttavia è molto impiegata in Inghilterra.

Si effettua lo imbiancamento della cera col sottoporla all'azione simultanea dell'aria e della luce, l'azione di tali agenti è, come ben si conosce, lentissima; si è tentato perciò di introdurre nell'imbiancamento della cera quella stessa innovazione che, per iniziativa del Berthollet, rese così rapido quello dei filamenti e dei tessuti organici; ma si riconobbe tosto come il cloro e gl'ipocloriti alterassero notevolmente la cera, producendosi tra i componenti di essa e l'agente scoloritore alcuni derivati contenenti cloro, i quali davano origine ad acido cloridrico mentre la cera ardeva nelle candele.

L'operazione dell'imbiancamento consiste di due parti distinte, la *purificazione* e l'*imbiancamento* propriamente detto. Colla prima si ha per iscopo di mondare la cera vergine da tutte le impurità e da' materiali estranei d'ogni sorta che possono ancora imbrattarla, e di ridurla nell'istesso tempo in tale stato di divisione e di sottigliezza da offrire la massima superficie possibile all'azione degli agenti decoloritori.

A tal fine la cera vergine, dopo essere stata tagliata in pezzi di pressochè uguale grossezza, si porta a fusione in caldaie di rame stagnate B B B (fig. 14) e disposte in fornelli A A A; tal caldaie sono munite di un condotto posto a qualche distanza al di sopra del loro fondo, che deve essere di forma ellittica. Si versa acqua nella caldaia in modo che essa non giunga al condotto posto ad $^2/_3$ circa della totale altezza. Si fa scaldar l'acqua e si aggiunge la cera tagliata, come abbiam detto, in frammenti. Si continua a scaldar l'acqua gradatamente, aggiungendone di quando in quando novelle quantità per compensare quella che si vaporizza, ed avendo cura di agitare di continuo il liquido con una grande spatola di legno affinchè il calore venga uniformemente distribuito e sempre temperato dall'acqua. Ognuna delle caldaie B è d'ordinario di dimensioni tali che può contenere fino a 500 chil. di cera. Compiuta che sia la liquefazione, aggiungesi una piccola quantità di cremor di tartaro (250 gr. per 100 chilogrammi di cera) e si agita fortemente per alcuni minuti, poi si lascia riposare. Quando si crede che la cera sia bastantemente chiarificata si apre la chiavetta e e si fa colare la cera e l'acqua nel vaso di legno C a doghe cerchiate di ferro, posto presso il fornello. Qui si lascia di nuovo la materia in riposo per qualche tempo acciò possano precipitare al fondo dell'acqua le impurità, ed allo scopo di poter protrarre tal riposo pel tempo necessario alla separazione dei materiali estranei senza che la cera si solidifichi, si guarnisce esteriormente la tinozza con coperte di lana che impediscono il troppo rapido raffreddamento. Quando si suppone chiarificata, si apre la chiavetta d e si fa colare la cera in un vaso di rame bislungo E F, il quale sia forato nel fondo di piccoli buchi di 2 millimetri di diametro e

Figura 14.



distanza l'uno dall'altro di 13 millimetri. Al disotto di tal fila di barbe è disposto un grosso cilindro di legno C in parte immerso nell'acqua di una tinozza lunga e bassa di sponde D, ed a cui è impresso un movimento di rotazione mediante la manovella.

Il giuoco del cilindro fa che i filetti elegati di cera cadono sempre in diversa linea, e convertite il getto liquido in una specie di nastro a varie pieghe di molta superficie e di grande sottigliezza, onde si trova in uno stato di divisione molto opportuna all'imbiancamento. La tinozza D è per lo più foderata di piombo, e l'acqua che contiene è ad ogni istante rinfrescata da una corrente continua. Si leva la cera così preparata, e si pone sopra telai di legno guernite di tela che si impongono alla luce ed in luogo assai ventilato. Quando l'imbiancamento non lo può programma, si rifonde la cera, si converte nuovamente in nastro e si espone di nuovo alla successiva azione della rugiada e della luce. Tali operazioni si rinnovano fino a che si produca perfetto l'imbiancamento, d'ordinario occorrono due operazioni.

Si è osservato che, lasciando la cera bianca dentro il tempo umido e piovoso, prende col tempo una leggiera tinta grigia e cala notevolmente di peso, perciò i fabbricanti sogliono, per questa operazione, aspettare un tempo ben sereno.

Le prenture che rimangono nella caldaia e nel tino si riuniscono per essere di nuovo fuse nell'acqua, indi spremute col torchio. Il prodotto che se ne ottiene rimane spesso grigio anche dopo l'imbiancamento, e si usa per la fabbricazione di quelle candele che diconsi di infima qualità, alle quali non di meno si dà una bella apparenza con un ultimo strato della migliore cera.

Gli ultimi avanzi rimasti sotto il torchio contenendo ancora una certa quantità di cera che non si può estrarre, sono venduti e adoperati per diversi usi nei porti di mare. Molti al retrame gli danno una maggiore consistenza, quanto è precisamente soprattutto per mastricare i canapi delle navi.

Proprietà. — La cera bianca non differisce generalmente nella sua costituzione dalla cera gialla che per quanto riguarda il principio colorante, il quale, distrutto o, quanto meno modificato nell'atto dell'imbiancamento, può non essere nella cera bianca. Le proprietà di quest'ultima, per conseguenza, sono eguali a quelle che abbiamo già descritte parlando della cera greggia e gialla, il punto di fusione costante è un po' più elevato, infatti mentre la cera gialla si liquefà a 64°, la temperatura di fusione del prodotto decolorato è molto di 65° e secondo taluni autori a 67° circa.

È bianca e leggermente duttile, senza sapore, quasi senza odore, dura e fragile a 0°, diventa mollissima a 20°, si rammollisce di più in più a misura che si riscalda, fonde verso i 65° in liquido completamente. La sua densità varia tra 0,960 e 0,966.

La cera risulta essenzialmente di due principii immediati i quali differiscono per la diversa loro solubilità nell'alcole: uno meglio nell'alcole bollente ed è l'acido cerotico (acido Cerotico acido), l'altro, pochissimo solubile nel liquido suddetto, è la *miricina* o *palmitato di miricile* (sodi Miricina). La proporzione dell'acido cerotico e della miricina non sono costanti nella cera, generalmente abbonda il primo, ma talvolta si è trovato prevalente la seconda; secondo John Berzelius e Brandes, l'acido cerotico si in trovarebbe d'ordinario nelle proporzioni di 7%, Boudet e Boissenot, d'altra parte, non ne trovarono che 1 %. La cera sbiancata da Hess conteneva 0,9 di miricina. Secondo Hesse la cera di Ceylon non contiene acido cerotico, mentre la stessa chimica l'avrebbe trovato nella proporzione del 21 per 100 nella cera della contea di Surrey in Inghilterra. Trovasi inoltre, soprattutto nella cera gialla, quantità insignificanti di carpocerina, che quasi colora il colore, il suo odore aromatico e [illegible]. Levy afferma aver estratto una sostanza solubile nell'alcole freddo, molle, fusibile a 29° e dotata di reazione acida, alla quale diede il nome di *cerolina*. Da particolari esperienze del Gerhardt però si avrebbe ragione di dubitare sulla natura definita di tale sostanza (Gerhardt, t. II p. 911).

Usi ed applicazioni. — Per le sue peculiari proprietà la cera delle api, sia gialla che bianca, è insostituibile in non poche applicazioni. Oltre a quelle che si impiega per la fabbricazione delle candele, se ne adoprano quantità non indifferenti nella preparazione delle tele e della carta cerata, è la base principale dei cosidetti encaustici dei pittori, dei lapis litografici, di diversi mastici. La usano gli artisti per fare impronte e modelli; i fabbricanti di fiori e frutta artificiali nelle formaggie e nelle profumerie; infine impiegano universalmente la cera per comporre empiastri, unguenti e pomate. Emulsionata con sapone e con carbonato di potassa forma quella specie di vernice che chiamasi pure encaustica, non col si restituisce lucido e ricercato i pavimenti, e che si prepara nel modo seguente:

Si fanno sciogliere a 5 litri d'acqua 125 grammi di sapone bianco, si aggiungono 500 grammi di cera gialla tagliata in piccoli pezzi e si la liquefano a bagno a calda. Si introducono allora nel liquido 60 grammi di carbonato di potassa, si agita sovente durante il raffreddamento onde le parti di diversa densità rimangano mescolate formando una specie di emulsione che si distende sui pavimenti e che fregata con grossa spazzola, loro conferisce un lucido molto elegante e ricercato.

Produzione e commercio. — Il clima d'Italia è favorevolissimo alle api e quindi all'industria ed al

commercio del miele e della cera. Con tutto ciò la produzione vi è di molto inferiore al bisogno. Noi sappiamo infatti che annualmente l'Italia importa un totale approssimativo di circa 560,000 chil. di cera, e che la produzione interna non s'innalza guari al di là di 500,000 chil.

Risulterebbe da recenti dati statistici che la produzione della cera nelle diverse parti della penisola si ripartisca nel seguente modo:

Provincie piemontesi e lombarde	chil.	165,000
— venete	»	60,000
Toscana	»	30,000
Provincie parm., moden. e rom.	»	43,000
— meridionali . . .	»	200,000

La cera del Veneto è sempre la più ricercata e si calcola a 500,000 chil. la quantità che annualmente vi si lavora.

L'Italia ritrae la cera grezza di prima qualità dall'Anatolia, dalla Valacchia, dalla Moldavia, dalla Russia e dall'Arcipelago greco, quella di seconda qualità dalla Polonia, dall'Ungheria, dalla Transilvania, dall'Africa e dall'America, quella di terza qualità dalle isole di Cuba e di San Domingo.

Fabbricazione delle candele. — Con la cera purificata ed imbiancata coi metodi descritti si fabbricano i ceroni, le candele e le torcie.

Il ceroni è una candela molto sottile e lunga, che si ravvolge in gomitoli e serve per illuminare momentaneamente o quando non si abbisogna di luce intensa. Una delle prime cure nella fabbricazione dei ceroni e delle candele di sego, sperm è la formazione dei lucignoli, che un tempo addietro era cosa molto difficile, per l'eguaglianza dei fili del cotone filato a mano, ma dacchè si cominciò a filarli meccanicamente, si ottennero fili molto regolari e si difficoltà di formar lucignoli di grossezza uniforme dapertutto affatto. Siccome il ceroni può avere una lunghezza qualunque, si prendono tante matasse quante fili si vuole che abbia il lucignolo, e il numero delle fila varia col variare della grossezza del ceroni.

L'apparecchio per la fabbricazione dei ceroni è semplicissimo. Due tamburi o cilindri mobili attorno ad un asse orizzontale con vi unita una manovella ed una caldaia in cui si contiene la cera in fusione sono le parti essenziali di tale apparecchio. La caldaia va munita nel proprio fondo di un turacciolo sotto al quale passa costantemente il lucignolo acciò sia sempre immerso nella cera, che a sua volta è mantenuta in fusione da un piccolo bruciatore.

Alle due estremità della caldaia (la quale deve essere di forma allungata nel verso della traversa del lucignolo) si può interamente disporre una trafila circolare sporta di fori che vanno gradatamente crescendo di diametro. La caldaia essendo disposta ad eguale distanza dai due cilindri, il carrettiere prende l'estremità del lucignolo, lo impregna di cera per 12 a 15 centimetri e lo attacca col mollo sopra uno dei cilindri e lo ravvolge alternatamente sopra di esso. Egli fa passare l'altra estremità del lucignolo pel foro più piccolo della trafila, che pone a sito in vicinanza degli orli della caldaia, la entrare il lucignolo sotto l'ancora e lo trae colla mano finchè giunga alla parte superiore del cilindro opposto, e siccome la cera è ancor molla, si attacca ad esso per un giro di manovella. Si gira poi lentamente il tamburo per dar tempo alla cera di rappigliarsi, avendo cura nel tempo stesso che il bruciatore non la riscaldi di troppo e che la quantità di cera nella caldaia sia sempre tanta da tener l'ancora immersa. Trasportato tutto il lucignolo sopra uno dei tamburi, fissa la trafila sulla parte opposta della caldaia, facendone passare il filo pel foro immediatamente più largo, e così alternativamente continuando finchè il ceroni abbia la voluta grossezza.

La cera che si adopera per la fabbricazione dei ceroni non è pura, perchè sarebbe fragile ed potrebbe ravvolgere a gomitoli e formarne pani. Generalmente si fonde con una certa quantità di trementina, la quale la rende molle e pieghevole senza tuttavia rendendola troppo da attaccarsi ed abbassarne di nuovo il punto di fusione.

Per la fabbricazione delle candele e delle torcie si possono seguire quattro metodi diversi: 1° il metodo degli stampi, 2° il metodo ad immersione, 3° il metodo del cucchiaio, 4° il metodo a mano. I due primi metodi si seguono pure nella fabbricazione delle candele di sego e di acido stearico, e ce ne occuperemo quindi diffusamente trattando di tali sostanze. I due ultimi invece sono esclusivi alla fabbricazione delle candele di cera, e di questi daremo qui qualche cenno.

Per far le candele col cucchiaio si sospende un certo numero di lucignoli ad un cerchio di legno orizzontale, per le più sono 50 lucignoli sospesi ad uncini di ferro distanti 25 a 50 millimetri. Il cerchio è a sua volta tenuto sospeso mediante un anello ad una corda sopra un bacino in cui sta la cera mantenuta in fusione da un bruciatore sottostante. Disposto in tal modo le cose, il carrettiere fa colare lungo il lucignolo un getto di cera liquefatta per mezzo di un cucchiaio di forma allungata che tiene colla mano destra, mentre procura colla sinistra di tener ragnia e distesa il lucignolo, la cera che non si rapprende ricade nel bacino e si ripete la stessa operazione tante volte finchè le candele o le torcie abbiano la voluta grossezza. L'esecuzione di un tal metodo richiede una grandissima abilità per parte dell'operaio.

Formate che siano le candele e le torcie, si pongono ancora calde fra pancilini per conservar loro un

certo grado di mollezza, quindi si traggono l'una dopo l'altra per rotolarle sopra un piano liscio ed appianarle per mezzo di un legno e pulirle. Rotolate e lisciate le candele, si tagliano inferiormente, se ne forma la testa con un coltello di legno e si sospendono nuovamente per farle seccare e indurire.

Il metodo così detto a mano non si impiega che per i ceri e torce di grande dimensione, e consiste nel distendere orizzontalmente il lucignolo sopra una tavola e nel coprirlo a poco a poco e per istrati successivi non già con cera fusa, ma con cera semplicemente rammollita in acqua tiepida che si applica colla mano. Quando la torcia ha raggiunto la voluta grossezza, si fa rotolare sopra una tavola ben liscia e pulita, come nel metodo precedente.

Cera della Cina.

Il Cinesi, nel tempo stesso che coltivano con gran cura le api, da cui sanno trarre non spregevole quantità di cera, si occupano con ben maggior interesse di un altra maniera di produzione da cui vien loro fornita quella sostanza che è propriamente conosciuta col nome di *cera della Cina*, ma che, sia riguardo all'origine che alla composizione, differisce moltissimo dalla cera delle api.

Considerata fino a questi ultimi tempi e descritta da quasi tutti gli autori siccome sostanza di origine animale a guisa di quella delle api, la cera della Cina pare invece debba annoverarsi fra le cere vegetali. Essa infatti è bensì un materiale di secrezione di un insetto, ma questo non fa che trasportarla già bella e formata dalla pianta su cui degli indigeni stessi è a tale scopo deposto.

Dalle interessanti notizie che abbiamo dal Julien sulle industrie della Cina pare che diverse piante colà la pianta cerifere, come diversi pure sono gli insetti da cera, *La-tchong* (cera-insetti), come i Cinesi li chiamano.

Tre sono principalmente le specie vegetali che si coltivano nella Cina per la produzione della cera. Il PEH-TCHING (*rhus succedaneum*), il TUNG TSING (*dryandrum globosum*), ed il CHOUI LAN o LAN dei luoghi umidi (*hibiscus sinensis*). Le prime due specie sono bene conosciute in Europa.

Gli insetti raccoglitori della cera appartengono, secondo la maggior parte dei naturalisti, alla famiglia dei cocciri, alle schiudere delle uova sono pochissimo a quasi bianchi, compiuta la stagione, il loro colore è rosso e quasi nero. Verso l'epoca che i Cinesi chiamano *La hoa* (il 6 maggio) si raccolgono le uova, se ne fanno piccoli sacchetti con foglie di arancio, e questi si appendono ai rami della pianta cerifera.

Verso i primi giorni di giugno le uova si schiudono e gl'insetti da cera, dopo essere rimasti per qualche tempo nascosti sotto le foglie, s'arrampicano sui pur rami, si fissano in determinati punti, ma soprattutto sulle loro estremità, dove pungendo coi loro pungoli la scorza, ne traggono una specie di saliva, la quale rimane attaccata accumulandosi ed aumentando di più in più sui rami.

Dopo l'epoca chiamata *pe lou* (7 settembre) si procede dai Cinesi alla raccolta della cera. A tal fine tagliano le estremità dei rami su cui la cera vi è accumulata in più grossi strati e li gettano in grande caldaia ripiena d'acqua bollente, la cera si liquefà, si porta alla superficie del liquido, formando uno strato che col raffreddamento si trasforma in una specie di focaccia che i Cinesi portacano poi con riposta lisciviati nell'acqua.

La cera di insetti, che nel linguaggio cinese va distinta coi nomi di *pe-la* (cera bianca) e di *la-tchou* (cera d'alberi), è talvolta bianchissima e rassomiglia allora moltissimo, per la struttura cristallina lamellare e per la durezza, all'acido stearico ed alla spermaceti.

Sembra che i Cinesi non abbiano incominciato a conoscere la cera d'insetti che nel XIII secolo, ora essa forma un oggetto di produzione e di commercio considerevolissimo, e vi è convertita quasi tutta in candele.

Canton e Scianghai sono i soli porti in cui si fabbrica procurarsi tali sostanze a buon mercato. Al di fuori però di non non grande quantità che vi acquistano gl'inglesi, è di poca entità la sua esportazione.

Le candele di *pe-la* sono talvolta bianche, talvolta colorate. Nell'occorrenza di feste pubbliche i Cinesi bruciano in segno di gioia candele rosse che i fabbricanti preparano facilmente immergendo candele bianche entro bagni di cera colorata in rosso sulla radice dei ornamenti. Si tolgono dopo alcuni minuti d'immersione e restano coperte d'uno strato sottile di color rosso magnifico.

Le candele rosse sono le più pregiate. Se ne fabbricano tuttavia di azzurre e di verdi, con procedimento analogo ricoprendo in tal caso colla cera sostanze minerali diversamente colorate e che provengono d'ordinario da Canton.

Le candele della Cina sono di molto inferiori a quelle che si fabbricano in Europa, bruciano, per lo più, svolgendo emanazioni sgradevoli, la loro fiamma è alquanto fuligginosa, colano facilmente ed è necessario di smoccolarle ad ogni tratto.

I Cinesi, che riconoscono tale inferiorità nelle loro candele di *pé la*, tengono in gran pregio quelle di acido stearico, che però non sanno bene fabbricare, quantunque i grassi, il carbonato di soda ed il solfo siano abbondantissimi in Cina. Ecco pertanto un ramo di commercio che l'Italia non deve trascurare ora che le sue comunicazioni colla Cina sono rese più facili dall'apertura del canale di Suez.

Cera degli Andachi.

Cera che si raccoglie dagli Indiani della tribù Tamas nella vasta regione bagnata dagli affluenti e dal fiume delle Amazzoni. È secrezione di un piccolo insetto colà comunissimo, che costruisce molti alveari sopra uno stesso albero, ciascuno dei quali non fornisce al di là di 100 a 250 gr. di cera.

Purificata in acqua bollente, la cera degli Andachi fonde a 77°, ha colore leggermente giallicio.

Cere vegetali propriamente dette.

Si hanno diverse cere di origine vegetale le quali si possono raccogliere senza l'intermezzo di speciali insetti.

La sostanza che colora le foglie di rosso o di giallo nelle piante de' nostri climi è accompagnata da una sostanza cerosa speciale che si può estrarre col mezzo dell'etere dalle bacche del sorbo. Composeu di carbonio 69,04, idrogeno 9,32, ossigeno 21,64.

Non si discioglie nell'acqua, si scioglie poi nell'etere che nell'alcole; fonde a 83°, è difficilmente ed incompiutamente saponificabile dagli alcali.

Nella corteccia del pomo trovasi pure tal cera, mentre nelle erbe dei prati, nelle foglie del lilla e della vite esiste una cera identica a quella delle api. Diremo delle principali fra le cere d'origine e di natura prettamente vegetale e d'uso industriale.

Cera della palma — È prodotta dal *ceroxylon andicola*, abbondantissima nella Nuova Granata. Gli Indiani se la procurano raschiando l'epidermide della pianta e facendola bollire nell'acqua, su cui sale a galleggiare la cera rammollita ma non fusa. Le impurità si separano e cadono al basso. Quando è greggia ha l'aspetto di una polvere cenerognola, che diventa bianco-giallicia col mezzo delle purificazioni nell'acqua e nell'alcole. Si liquefà quando è pura a 72°, si scioglie alquanto nell'alcole bollente, da cui si separa col raffreddamento (*vedi* CERONESINA).

Cera della carnauba — È prodotta da una palma che cresce nelle provincie settentrionali del Brasile e specialmente nella provincia di Ceara, forma una sottile crosta sulla superficie delle foglie. Tagliando le foglie e seccandole all'ombra, la cera si stacca in squame, che poi si mettono a liquefare al fuoco.

Cera della morica — Si ricava dalle bacche di più specie di *myrica* ed in particolare da quella della *myrica cerifera*, che si fanno bollire nell'acqua. La *myrica cerifera* (fig. 15) è un albero comune nella Louisiana e nelle regioni temperate dell'America e delle Indie, le bacche della morica danno fino a 25 per 100 di cera, e ciascun individuo può fornire annualmente da 12 a 15 chil. di frutti.

La cera della morica ha odore balsamico, è più o meno colorata, fonde da 47 a 49, e la sua densità è 1,04—1,05 (Moore). È più fragile che la cera delle api.

La cera della morica non è dunque una vera cera, ma un corpo grasso ordinario.

Cera d'ocuba — Ricavata da una *myristica* assai comune nella provincia di Para e frequente pure

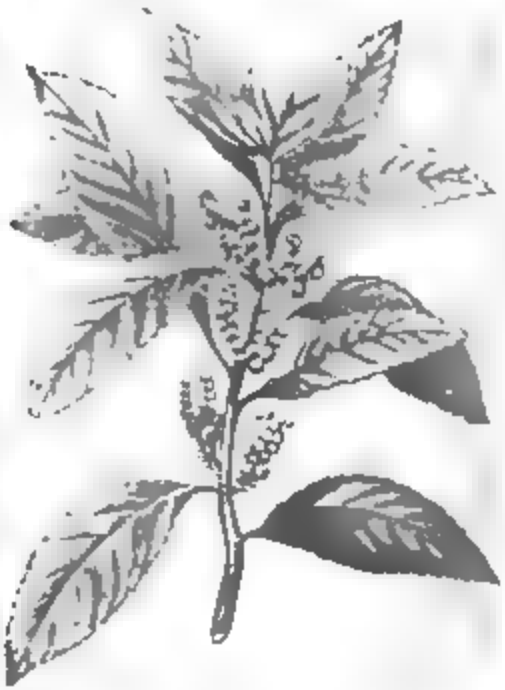


Figura 15 — Myrica cerifera.

nella Guiana francese. L'albero da cui si trae (*myristica ocuba*, secondo Humboldt e Bonpland, *myristica officinalis*, secondo Martius, *myristica sebifera*, secondo Schwartz) produce un frutto della forma e grossezza di una ciliegia con un nocciuolo coperto da una pellicola cremisina che tinge di porpora l'acqua in cui si discioglie. Si pestano i nocciuoli, si riducono in polpa, si fanno bollire coll'acqua, su cui la cera sale a poco a poco e rimane galleggiante. 16 chil. di semi forniscono 3 chil. di cera, la quale è di color bianco giallognolo, fusibile a 35,5, solubile nell'alcole bollente.

Cera di bacuba — Adolfo Brongniart considera tal cera come proveniente dalla *myristica bacuba* (Schott). Si ottiene probabilmente con metodo analogo a quello descritto per la cera d'ocuba. È di color bianco-giallognolo, solubile nell'alcole bollente, fusibile a 35°.

Cera della canna da zucchero o cerosina. — Si ottiene da la raschiatura delle cortecce della canna da zucchero. Si purga coll'alcole bollente, da cui si depone cristallizzata in lamelle fine, perlacee, legge-

resine, che non marchiano la carta. È saponificabile dalla potassa caustica, fondendo ad 82°, non si discioglie nell'etere e nell'alcole freddo, è durissima e polverizzabile (vedi CERONI).

Cera del sughero. — Si estrae col mezzo dell'etere dal sughero, separato dalla parte esterna e lavato finamente, cristallizza in aghi gialognoli che imbiancano colle ripetute cristallizzazioni. Se rammollisce nell'acqua bollente e cade al fondo, non è saponificata dalla potassa, gettata sui carboni ardenti vaporizza come la cera delle api e quando fusa bianchi (vedi CERONI).

Cera del Giappone. — La sostanza che il commercio importa in Europa col nome di cera del Giappone e quelle altre materie cerose di origine vegetale che ne dividono la maggior parte dei caratteri, si compongono di materiali diversi che, comportandosi diversamente rispetto ai solventi, si possono separare gli uno dagli altri senza che punto sia necessario operarne la decomposizione parziale colla saponificazione, colla distillazione e cogli altri mezzi impiegati comunemente per rendere queste materie cerose applicabili alla fabbricazione delle candele od al lubrificamento delle macchine.

La cera del Giappone, che d'ordinario si arriva in pani di grossezza variabile, è di color bianco o gialognolo e rassomiglia alla cera delle api che abbia già subito un parziale imbiancamento; si distingue tuttavia da questa cera per essere molto più fragile alla temperatura ordinaria e perchè diventa molto più molle e molto più aderente quando la si riscalda e si schiaccia fra le dita.

Questa cera è formata di una sostanza grassa concreta, dura ed incolora, di un altra sostanza grassa molle e quasi fluida, e di una piccola quantità di un materiale resinoso, malgrado però la consistenza diversa dei tre componenti, non si conoscono condizioni di temperatura in cui si possa, per mezzo di convenevole pressione meccanica, separarli nella cera vegetale.

I signori De La Rue e Muller, con un lavoro assai studio accurato della cera del Giappone e delle congeneri, indicarono tuttavia i tre principii immediati che sopra accennammo, valendosi dell'azione di appropriati solventi, favorita da accurate condizioni di temperatura.

I solventi che i chimici predetti esperimentarono sono:

1° Gl'idrocarburi che si ottengono dalla distillazione della nafta e del petrolio in generale e che entrano in ebollizione fra 80 e 200°.

2° Gl'idrocarburi che si raccolgono nella distillazione del bitume del Bagh, degli schisti bituminosi, delle lignite e della torba, usando di preferenza quelli il cui punto di ebollizione sta tra 100 e 200° c.

Siccome il potere dissolvente dei liquidi ora accennati differisce considerevolmente, i processi di trattamento della cera del Giappone e delle sostanze analoghe variano secondo la natura del solvente impiegato. Gli autori in discorso riconobbero che gli idrocarburi estratti dal catrame di bitume, di bagh, degli schisti bituminosi e della distillazione del legno, delle lignite e della torba e che appartengono tutti alla serie benzenica, sono i dissolventi più efficaci della cera del Giappone e di tutte le cere vegetali, che gl'idrocarburi estratti dalla nafta e dal petrolio in generale, che dai chinoni sono considerati quali a trattanti, dovuti di radicali organici spettanti alla serie metilica sono a riguardo delle cere vegetali dissolventi molto meno energici che quelli sopra indicati, ed osservarono per ultimo, che l'alcole ordinario e l'alcole metilico disciolgono appena l'una e l'altra delle materie grasse concrete delle cere vegetali alla temperatura ordinaria, ma che, d'altro lato, sciolgono facilmente le materie grasse semiliquide ed i materiali resinosi.

Descriviamo sommariamente ed in base sempre alle ricerche fornite dai signori De La Rue e Muller, la maniera d'applicare l'alcole alla separazione dei diversi elementi di cui si compongono le cere del Giappone e le altre cere vegetali.

A tal uopo si può usare l'alcole ordinario e l'alcole metilico contenente la minor quantità d'acqua possibile, essendo che altrimenti l'operazione non riescirebbe economica. Si prendono tre o quattro parti in peso del dissolvente, le quali si versano in un digestore, vi si aggiunge una parte in peso della cera da trattare e si eleva la temperatura fino che il liquido ma in ebollizione energica e venga così da questa agitato in ogni senso. Il digestore essendo tutto comunicante con un recipiente di condensazione si potrà raccogliere tutto l'alcole che distilla. Questa bollizione si fa durare per lo spazio di un ora all'incirca. Si spinta allora il liquido contenuto nel digestore, il quale durante il raffreddamento lascia deporre una piccola quantità della materia concreta che si aggiunge alla massa non disciolta. La quale si troverà quasi affatto priva della materia semiliquida e del materiale resinoso che rimangono disciolti nell'alcole anche dopo il suo raffreddamento.

La materia concreta è allora sufficientemente pura per le applicazioni, ma onde averla purissima si potrà ancora assoggettarla ad un secondo trattamento all'alcole. La sostanza molle e la resina si estraggono distillando il liquido alcoolico e scacciando le ultime porzioni del dissolvente col vapor d'acqua. Il prodotto così ottenuto si può impiegare alla fabbricazione dei sapori.

Pel trattamento delle cere vegetali colle nafte si possono praticare due metodi diversi: il primo si eseguisce colla stessa maniera che il trattamento già

decantata coll'alcole e si separa così agevolmente la materia concreta dalla molle e dal corpo resinoso. Il secondo metodo consiste nel separare la materia concreta per via di cristallizzazione in seno ad una soluzione di cera vegetale.

Si divide prima in piccoli frammenti e si riduce in trucioli od in cretaceo la cera che si introduce poi in un vaso chiuso che abbia la forma di un tubo chiuso inferiormente con un turacciolo. Si versa prima poca quantità di nafta sulla materia onde questa ne sia imbevuta tutta regolarmente; dopo alcuni ore di contatto si versa nel tubo una seconda quantità d'idrocarburo, procurando che si impanga a strati al di sopra del materiale precedente; si toglie il turacciolo ed il liquido giallastro per la presenza che si riscalda in alcuni superiori, aggiungendo per l'apertura in quale si richiederà appena il liquido nuovo ma versato a contatto colla cera; dopo alcun tempo non resta quantità di materia molle e di resina in cera decantata nella nafta; si ripete operazione precedente e così di seguito finchè si ravvisa sopra di apparecchio di spostamento non rimanga che la materia concreta. Questa allora è introdotta in un apparecchio di Soxhlet dove è sottoposta ad un getto di vapore allo scopo di voi allontanare le ultime porzioni di nafta che ancora erano rimaste. La materia molle e la resinosa si potranno riavere, sottoponendo il liquido di spostamento ad una distillazione nella già sopra si dice.

Qualora poi si voglia seguire il secondo metodo, si aggiunge alla cera il doppio del suo peso di nafta e si scalda ad una temperatura di circa 60°. La cera fonde dapprima e poi si discioglie completamente lasciando un leggiero residuo di materia estranea che si lascerà depositare. Si decanta e si abbandona il liquido chiaro ad un raffreddamento graduato e quando si tiene cera dalla cera impiegata è cristallizzata si decanta il liquido ancora caldo, si aspetta che la temperatura sia diminuita di un certo numero di gradi, si decanta il liquido dalla massa cristallina nuovamente formatasi e che resta alla prima rappresenta quasi tutta la materia concreta della cera impiegata. Il prodotto di questa due operazioni si colloca in una spirito di spirito-alcoolico dove vuol lavarla con una soluzione acquosa di materia concreta stata depurata in una operazione precedente, con questo lavacro si potrà eliminare fin l'ultima traccia della materia molle e del corpo resinoso.

Quando si impieghino gli idrocarburi della nafta bituminosa questi vengono usati in unione all'alcole ordinario ed alcole metilico per favorire la precipitazione e la separazione dei differenti prodotti. Si prendono per conseguenza due parti in peso di tali idrocarburi per una parte di cera vegetale e si ne opera la soluzione mediante moderato calore (45° a 50° c.). Allora si versa nella soluzione un quinto del suo volume di alcole e di spirito di legno, per cui tosto si separa una notevole quantità di materia concreta allo stato cristallino. Si spilla la parte liquida, la quale coll'aggiunta di una novella quantità di alcole lascerà deporre una nuova quantità di materia cristallina. I due prodotti si riuniscono e si trattano come sopra fu detto per la depurazione compiuta della materia concreta e per privarla delle ultime porzioni del solvente adoperato. La materia molle e la resina che rimangono nel liquido si possono avere isolate nel modo seguente: si aggiunge acqua alla soluzione quanta è impedirne che dell'alcole e formarli con essa una strato solvente; mescolo idrocarburo che verrà a galleggiare al di sopra portarci con sè discioglie tutta la materia resinosa; si spilla alcole diluito e la soluzione di cera nell'idrocarburo è sottoposta all'azione di una corrente di vapore che trascinerà con sè l'idrocarburo e lascia nella storta la materia semifluida ed il corpo resinoso.

La materia concreta delle cere vegetali si può applicare alla fabbricazione delle candele impiegata sola brucia con fiamma comparativamente debole. Ma diventa specialmente preziosa se si mescola alla paraffina ed a tutte quelle materie idrocarburate o grasse che hanno la proprietà di bruciare con fiamma molto luminosa, intanto rimedio in tal caso al loro difetto senza diminuire la durezza nè aumentare di troppo la fusibilità delle candele.

La cera del Guappone ci serva sovrattutto adulterata col 15 a col 20 per 100 d'acqua, e se ne trovò anche di quella che ne contenevo fino al 30 per 100.

La cera del Guappone in tal caso non permette più l'aspetto chiaro e quella lucentezza che la distinguono quando è pura e che la fanno rassomigliare moltissimo alla cera delle api. È schiata, meno, fragile e quasi polverizzabile quando si si schiaccia fra le dita.

L'acqua la quale d'altronde si può facilmente separare colla fusione non può ritenersi che sia unita alla cera per combinazione chimica come si potrebbe credere vedendola così intimamente. I produttori devono quindi conoscere un modo facendo speciale ed secreto segreto per bene incorporare tanta quantità d'acqua alla cera fusa prima di colarla nelle forme.

CERA (FALSIFICAZIONI DELLA E MEZZI PER RICONOSCERLE, chim. anal.). — Si fanno la cera o con sostanze che si possono separare mecc. meccanicamente, ovvero con materiali estranei ricavati per via di operazioni chimiche. Noi dovremmo per conseguenza tale capitolo in due parti dovendo trattando nella prima delle adulterazioni con corpi polverulenti, materie terrose, ocre gialle, ossa macinate, fari di selce, sostanze amidacee e legnose, ecc., e dovendo nella seconda parte delle adulterazioni mediante le resine ed i corpi grassi.

19 - 1871

1° *Ricerca e separazione dei corpi pulverulenti.* — I materiali di natura inorganica, pel loro peso specifico molto superiore a quello della cera, si raccoglieranno di leggieri in fondo al recipiente quando si porta a fusione la cera nell'acqua, ma quelli d'origine organica, come la farina e l'amido, possono rimanere sospesi nell'acqua ed anche nello stesso strato di cera fusa.

Il mezzo più sicuro consiste perciò nel disciogliere la cera nell'essenza di trementina (acqua ragia, distillata, filtrare il liquido bollente, lavare con etere la materia rimasta sul filtro, la quale, condotta a secchezza, si pesa. Tale residuo si potrà poi a una volta sottoporre ad analisi qualitativa. Mediante la soluzione di iodo si riconoscerà la farina e l'amido. Se il risultato è negativo dei materiali inorganici, si può ricorrere in tal caso all'acido solforico, osservando se discioglie qualche cosa, e materiali discioglibili possono essere il bianco di zinco, il carbonato di calce o di magnesia ed il fosfato di calce, se il precipitato non è discioglibile potrà essere costituito da spato pesante (solfato di baryta), da gesso, da argilla o da ocra gialla.

L'adulterazione della cera gialla è fatta talvolta con sulfo, il quale, aumentandone fino ad un certo grado il colore, vi può di leggieri essere disconosciuto. Ma nella cera bruciando esalerà odore pronunciato di acido solforoso, e fatta bollire con lascivia di potassa o di soda cui dopo vi si aggiunge acido cloridrico, lascierà svolgere acido solfidrico che all'odore tosto si palesa.

2° *Ricerca delle resine e della paraffina.* — a) Schiacciando co' denti la cera sospetta, vi riterrete se contiene sostanze resinose. Il gusto potrà anche in tal caso svelare la frode.

b) Le resine si riconoscono con miglior certezza dal residuo duro e fragile che si ottiene facendo bollire la cera con 4 o 5 volte il proprio peso di alcole, lasciando raffreddare, filtrando ed evaporando il liquido filtrato. L'odore di trementina che la cera emana, segnatamente quando viene scaldata, non si può sempre ritenere come indizio certo di adulterazione, poiché la cera prodotta dalle api che vivono in prossimità delle piante possiede siffatto odore in modo sensibilissimo.

c) Secondo Landolt, si può scoprire e determinare approssimativamente la *paraffina* nel modo seguente: in una capsula di porcellana si porta a fusione un pezzo di cera della grossezza di una noce, e pesato, e vi si aggiunge una certa quantità di acido solforico fumante, si produce una viva effervescenza, durante la quale la cera sarà convertita in massa carbonosa, mentre che la paraffina che vi può essere mescolata, rimane indecomposta e galleggia alla superficie della massa, si lascia raffreddare, si leva la crosta di paraffina, si la asciuga fra carta bibula e si pesa. Tal peso non rappresenta però totalmente quello della paraffina contenuta nella cera, giacchè una piccola quantità di detta sostanza viene pure decomposta. Dalle riconosce nell'etere il miglior reattivo per scoprire la paraffina, l'etere discioglie infatti il 50 per 100 circa di cera per conseguenza, se una maggior quantità di materia si discioglie nel detto liquido, ciò sarebbe, secondo il Dalle, una prova che la cera contiene paraffina. Siccome però un tale idrocarburo comunica una troppo grande durezza alla cera, per cui si riconoscerebbe anche a primo aspetto quando essa adulterata, si preferisce da qualche tempo il così detto *burro di paraffina* (paraffina non trattata ancora con acido solforico). Questa sostanza si riconosce però facilmente dall'odore estremamente che ancora possiede.

Payen consigliò, non è guari, il grado di fusione come punto di partenza per la ricerca della paraffina, ma tale processo non può dare risultati esatti, avvegnachè detta sostanza possegga punti di fusione differentissimi, a seconda della sua origine e del modo con cui fu preparata. Il metodo invece proposto dal Wagner, e che si fonda sulla determinazione della densità della cera sospetta, è di gran lunga preferibile, infatti i diversi tipi delle cere commerciali posseggono quasi identica densità, e le diverse paraffine non offrono pure a tale riguardo grandi differenze, ed oltre a ciò avvi una distanza sensibile fra la densità delle cere e quella delle paraffine.

Wagner determinò, avanti tutto, i pesi specifici delle cere e delle diverse paraffine, ed i risultati da lui ottenuti sono i seguenti:

Densità della cera gialla da 0,965 a 0,968; della cera bianca da 0,960 a 0,969.

Densità della paraffina di una lignite della Sassonia, varietà dura, 0,875, varietà molle, 0,871.

Paraffina del legno 0,873, del petrolio 0,873, del catrame di Reichenbach 0,869, paraffina degli schisti del Reno da 0,877 a 0,853, paraffina del catrame del legno 0,874.

L'autore si assicurò quindi che facendo miscele diverse di cera e paraffina, la densità della miscela corrisponderà alla proporzione delle sostanze impiegate, come lo dimostra la tavola seguente:

In 100 parti		Densità della miscela	
cera	paraffina	trovata	calcolata
0	100	0,871	•
25	75	0,892	0,895
50	50	0,920	0,925
75	25	0,942	0,945
80	20	0,948	0,949
100	0	0,968	•

La cera pura, immune da paraffina, deve cadere al fondo di un alcole di una densità di 0,961, composto di 33 volumi di alcole assoluto e di 67 volumi di acqua, densità corrispondente a 15°,8 Baumé. Se vi galleggia si può sospettare un'adulterazione con paraffina.

Diremo ancora del metodo di Lies-Bodard per lo scoprimento delle adulterazioni colla paraffina.

Si disciolgono 5 grammi di cera paraffinata in 50 centigr. di alcole amilico e si riscalda in liquido a bagno maria fino a 100°. D'altra parte riscaldansi alla detta temperatura 100 c. c. di acido solforico fumante, diluito con egual volume di acqua, si uniscono i due liquidi e si continua a scaldar la miscela finchè non si veda più svolgimento di bollicine gassose, si abbandona allora onde si raffreddi.

La focaccia che risulta da tale trattamento è una miscela di paraffina, di alcole melissico, di cerotato e di palmitato d'amile, corpi tutti già più o meno alterati dall'acido solforico.

Si tratta la focaccia a bagnomaria con 50 c. c. d'acido solforico monoidratato e 25 c. c. di acido di Nordhausen e si riscalda finchè più non si sprigionino bollicine gassose (2 ore di trattamento all'incirca).

Ne risulta una materia di apparenza carbonosa che si spreme e che si tratta di bel nuovo a 100° con 50 c. c. di alcole amilico, si filtra allora a caldo e si lava per due volte con 50 c. c. di alcole. Si riscalda la soluzione a 100° e vi si versano 70 c. c. di acido solforico monoidrato, cioè, poco presso la quantità d'acido necessaria per trasformare l'alcole amilico in acido solfo-amilico, il quale (come fu dimostrato da Rouard, non discioglie la paraffina, e si continua a riscaldare la miscela per lo spazio di 10 minuti.

Col raffreddamento si solidifica una focaccia di paraffina che si può purificare un'altra volta con acido solforico. Nota a tal proposito l'autore che anche la paraffina sarebbe intaccata e carbonizzata se non si facesse uso dell'acido di Nordhausen puro.

Non devono parer troppo le istruzioni che abbiamo qui raccolte sulla ricerca della paraffina nella cera, quando si consideri che dall'America ci pervengono oggidì grandi quantità di cere paraffinate.

3° *Falsificazione con cera vegetale* — Col nome di *cera vegetale* (vedi) vi sono diversi prodotti che hanno proprietà ben dissimili, per tale motivo non può servire il processo che propose Hubineaud per riconoscere la detta alterazione, e che si fonda sull'impiego dell'etere, il quale non discioglie che il 50 per 100 di cera delle api, mentre che la cera vegetale è quasi per intiero solubile in detto liquido. Dullo consiglia di far bollire per un minuto soltanto 10 gr. della cera da saggiare con 120 gr. d'acqua che tenga disciolto 1 gr. di carbonato sodico. La cera vegetale (cera del Giappone) forma immediatamente un sapone il quale col raffreddamento del liquido si solidifica, mentre che la cera delle api, sottoposta per così breve tempo all'azione di un liquido alcalino diluito, non è saponificata e si porta a galleggiare alla superficie del liquido. Il sapone della cera del Giappone forma un magma granelloso e richiede per esser disciolto maggior quantità d'alcole che il corrispondente sapone di stearina.

4° *Ricerca del sego* — La cera adulterata con sego si può talvolta facilmente riconoscere dal sapore e dall'odore disaggradevoli e caratteristici di tale sostanza, sarà inoltre meno dura e fragile e più untuosa al tatto. È d'uopo notare che molti cerainoli sogliono aggiungere alla cera bianca da convertirsi in candele il 5 per 100 di sego, non già coll'intento di ingannare, ma per semplici ragioni di fabbricazione.

Le candele di cera che contengono sego in quantità maggiore delle sopra indicate esalano nel momento in cui vengono spente l'odore pungente dell'acroleina. Tuttavia non conviene far troppo a fidanza con tali caratteri.

Lepage di Gisors afferma che le variazioni indotte nel punto di fusione sono abbastanza sensibili da permettere che si riconosca la frode col sego fino alla proporzione di $^1/_6$. Ecco una tavola compilata dall'autore e che mette in rilievo tali variazioni, riferibili alla cera gialla ed alla cera imbiancata:

	Punto di fusione
Cera gialla	64° c.
Cera gialla, contenente egual peso di sevo	59 a 60
Cera gialla contenente $^1/_2$ di sevo	60
» » $^1/_4$ »	61
» » $^1/_5$ »	62
» » $^1/_6$ »	63
» » $^1/_{10}$ »	63 a 64
» » $^1/_{12}$ »	64
» » $^1/_{15}$ »	64
» » $^1/_{20}$ »	64
Cera bianca	69 a 70° c.
Cera bianca contenente egual peso di sevo	64
Cera bianca contenente $^1/_3$ di sevo	65
» » $^1/_4$ »	66
» » $^1/_5$ »	67
» » $^1/_6$ »	68
» » $^1/_{10}$ »	69
» » $^1/_{12}$ »	69 a 70
» » $^1/_{15}$ »	69 a 70
» » $^1/_{20}$ »	69 a 70

Le determinazioni DENSIMETRICHE possono egualmente servire (Legrip) a svelar tal maniera di frode.

Tuttavia la densità della cera gialla e bianca essendo, come già sappiamo, di 0.966 in media, e quella del sego rimanendo di circa 0.931 si ha una differenza troppo piccola fra i due materiali e la differenza nella densità rimarrebbe quindi così tenue da quasi facilmente indurre in errore chi vi si portasse, specialmente poi quando non fosse tenuto calcolo costante delle condizioni di temperatura.

Gottlieb, che si occupò non gran cera del saggio della cera, osservò che il miglior mezzo di evidenziare la frode mediante il grasso ordinario consiste nella ricerca dell'acido oleico. L'autore vi procede nel seguente modo: in una casella d'argento o di rame si aggiungono 15 grammi di cera con 30 o 100 gr. di frazione di potassa del peso specifico di 1.2. Dopo mezz'ora di calore e di continua agitazione si trova una massa saponacea che si continua ad agitare per altra mezz'ora, mantenendola alla bollizione. Si decanta con acqua calforata diretta il sapone formato, agitando il liquido finché le strisce di materia grassa liquida che galleggia si divenga perfettamente limpido. Consecutivamente col raffreddamento la materia grassa si estrae, si lava, si asciuga fra carta bibula e si pesa di nuovo a bagno maria. Nel liquido lom si aggiunge agitando di continuo, lentamente e poco per volta, dell'acido solforico diluito. Si introduce la massa che contiene il sapone di piombo in un recipiente che si possa chiudere con esattezza, vi si versa stare solforico, abbandonandola all'azione di detto liquido per lo spazio di tre ore, durante le quali cuoce di quando in quando e quando agitata. Si separa col filtro il liquido sovra della massa solida, e si ricerca nel primo l'acido di piombo, che è solubile nell'etere. Se la quantità del sego non è minore del 7 o dell'8 per 100 della cera, l'idrogeno solforato sviluppato nel liquido non precipitazione ben distinta di solfuro di piombo, ma se la proporzione del sego non eccede il 3 per 100 della cera, il reattivo produrrà soltanto una colorazione bruna più o meno intensa.

Osservò tuttavia il Gottlieb che anche quando si sottoponga al trattamento precedente la cera pura, il liquido viene alquanto colorato dall'idrogeno solforato a motivo di una piccola quantità d'acido di piombo che l'etere discioglie, insieme tal circostanza potrebbe farne indurre in errore, egli consiglia perciò d'agitare il liquido etereo con un poco di acido cloridrico diluito, il quale convertirà tutto il piombo in cloruro, di decantare e far poscia evaporare lo strato etereo e comprimere poi fra due fogli di carta assorbente la materia grassa rimasta, come sopra. Se la cera contenesse sego, il corpo grasso lascerà sulla carta una macchia la quale non si produce se la cera è pura.

Vogel propone per lo stesso scopo un metodo semplicissimo, il quale si fonda sull'azione dissolvente del cloroformio: una parte di cera pura, trattata con 6 o 7 parti in peso di cloroformio alla temperatura ordinaria, lascia 7% per 100 di residuo, il cloroformio di sego ne lascia 12 per 100 della cera. Per maggiorenza qualunque cera la quale sottoposta a questo trattamento provi una perdita eccedente il 1% del suo peso si potrà secondo il Vogel, considerare come cera adulterata.

5° Ricerca dell'acido stearico e dell'acido oleico. — Il procedimento del Gottlieb per la ricerca dell'acido oleico si può naturalmente applicare per riconoscere la adulterazione colla stearina, ma è molto più certo che si proceda in questo caso alla ricerca dell'acido stearico.

Diverse metodi numerosi proposti per tale scopo, ne accenneremo soltanto a quelli che ci paiono più pratici e più rapidi ad un tempo, e qui non esitiamo a dare la preferenza a quello del signor Lecassin, fondato sull'impiego dell'acqua di calce. Vi si procede scaldando la cera ridotta in trucioli sottili, con acqua di calce. Se la cera è pura l'acqua di calce si conserva limpida, nel caso contrario, sarà bianca, tanto la cera trasparente e la proprietà di rappresentare l'aspetto della carta di carattere arrosita. Se forma si ha caso un intorbidamento può a meno secondo ed un deposito di materia bianca amorfa, che è stearato di calce insolubile.

Con un acqua di calce di forza sconosciuta si potrebbe col metodo del Lecassin giungere a stabilire in modo abbastanza esatto la quantità di acido stearico contenuto nella cera sottoposta al saggio. L'ammoniaca si potrebbe usare in luogo dell'acqua di calce, ma lo stearato essendo alquanto trasparente tale sostituzione rende il metodo molto meno sensibile.

Fehling opera nel modo seguente: fa bollire la cera per 5 o 6 minuti con 50 volte il suo peso di alcole, ed abbandona quindi la massa a sé per più ore, filtra e tratta con acqua di liquido filtrato. L'acido stearico erasi già deposto durante il raffreddamento e non resta anche una parte dell'acido stearico, in quanto rimane nella cera in proporzioni notevoli; ma ne rimarrà per sempre nel liquido una quantità tale che nella determinazione dell'alcole si separa necessariamente un sapone insolubile. Sembrerebbe che non si produrrebbe se la cera fosse pura. Il processo del Fehling serve anche per scoprire la adulterazione del sego. In tal caso però si deve prima saponificare la materia grassa con una lessiva di soda non troppo concentrata, decomporre coll'acqua e con un acido il sapone sodico, far bollire con alcole, dopo averli lavati col concentrato, gli acidi grassi separati da tale decomposizione, e procedere pel rimanente come sopra si è detto.

CERADIA FUNATA (*Bot.*). — Pianta indigena delle spiagge dell'Africa, da cui trasuda una

sei ad otto stampi a due a due, l'uno contro l'altro, e devono essere collocati diritti sopra lastra di marmo. Le piastre degli stampi devono essere strettamente congiunte e si empiono versandovi per la bocca la ceralacca disfatta. Quando gli stampi sono pieni, nel raffreddare la materia si ritrae alquanto, per cui rimangono de' piccoli vacui nell'alto, che si hanno da empire, indi si tagliano con uguaglianza, valendosi di un coltello.

Si tolgono gli stampi e si aprono, giovandosi di un coltello che s'intrappone in una piccola fessura che sia tra piastra e piastra, indi si procede al pulimento e a dare la marca, come si esporrà più innanzi.

Allorquando i bastoni devono essere o piatti, o semicilindrici, o prismatici, lo stampo è di marmo, e di tale grandezza da contenere da dodici a trenta bastoni ed anche più, secondo la loro grossezza. Il marmo degli stampi dev'essere solido e di grana fina, ed il nero giova meglio; la lastra deve avere da 6 ad 8 centim. di grossezza, e proporzionata per le altre dimensioni al numero dei bastoni che vi si vogliono gettare, e gl'incavi devono essere della profondità ed ampiezza occorrente per la grossezza che devono avere i bastoni, cioè a norma che per un mezzo chilogr. di ceralacca se ne abbiano da 8, 12, 16, 20 od anche 24. Il fabbricante deve possedere la pratica occorrente per versare, e sapere fino a quale altezza debba empire i vacui, affinchè i bastoni riescano uguali e del peso convenuto. Lo stampo dev'essere collocato a piombo e dritto, con altra lastra di marmo ben piatta a riscontro, e al di sopra di una terza lastra orizzontale. Allorchè la materia gettata sia fredda abbastanza, si estraggono i bastoni, si depongono su tavole di marmo, e poscia si impilano allorchè sono raffreddati del tutto.

In commercio si hanno ceralacche di numeri diversi, secondo la finezza, e le più fine sono marcate 00, 0, 1, 2, 3, con gradazione della finezza secondo il crescere del numero, si hanno poi altri numeri dal 4 all'8 successivamente più ordinarie. Quanto al colore, il rosso è di consuetudine, ma se ne fa anche di altri colori. Diamo qui le ricette per le ceralacche rosse, poscia succederanno quelle diversamente colorate.

Ceralacca rossa.

		chil.
N° 00 —	Trementina lavata	0,50
	Gommalacca in foglie, di color biondo	1,00
	Cinabro di Germania	1,50
	Ossi calcinati	0,25
	Balsamo del Tolù, ed altra materia odorosa, come più aggradisce	0,65
N° 0 —	Trementina lavata	0,50
	Gommalacca bionda	1,00
	Cinabro	1,25
	Ossi calcinati e profumati	0,50
N° 1 —	Trementina lavata	0,75
	Gommalacca bionda	1,00
	Cinabro	1,00
	Ossi calcinati e profumati	1,00
N° 2 —	Trementina buona e non lavata	0,75
	Gommalacca	1,00
	Cinabro	0,75
	Bianco di Spagna	1,50
N° 3 —	Trementina	1,00
	Gommalacca	1,00
	Cinabro	0,75
	Bianco di Spagna	2,00
N° 4 —	Trementina	1,00
	Gommalacca	1,00
	Cinabro	0,50
	Bianco di Spagna	2,50
N° 5 —	Trementina	1,00
	Gommalacca	1,00
	Colofonia oppure resina bianca	0,25
	Cinabro	0,50
	Bianco di Spagna	3,50
N° 6 —	Trementina	1,00
	Gommalacca	1,00
	Colofonia oppure resina bianca	0,50
	Cinabro	0,375
	Bianco di Spagna	4,50
N° 7 —	Trementina	1,00
	Gommalacca	1,00
	Ragia bianca oppure colofonia	1,00
	Cinabro	0,375
	Bianco di Spagna	6,00
N° 8 —	Trementina	1,00
	Gommalacca	1,00
	Resina bianca	2,00
	Cinabro	0,25
	Bianco di Spagna	7,50

Girardin diede le proporzioni seguenti per una buona ceralacca rossa da potersi fabbricare pel proprio bisogno:

	chil
Trementina di Venezia	1,200
Gommalacca in iscaglie	0,600
Cinabro polverizzato	0,900
Balsamo del Perù	0,025

Si procede come fu indicato di sopra, e qualora la gommalacca siasi disciolta compiutamente ed il cinabro sia in fina polvere, quasi nulla rimane sul velo per cui si feltra.

Si hanno due maniere per dare il pulito ai bastoni di ceralacca e per contrassegnarli.

Prima maniera. — Quando i bastoni sono ovali, si apre lo stampo valendosi di un coltello che s'incunea nel alto del o stampo fra le due piastre, intromettendolo da un angolo. Per lo più i bastoni, parte aderiscono ad una delle piastre dello stampo, parte all'altra, e qualche volta ad una parte soltanto. Si prende una delle piastre fra le mani e si tiene orizzonta e su fuoco di carbone, colla ceralacca volta al fuoco, finchè i bastoni soggiacc ano ad una fusione superficiale, e in allora vi si applica la marca, poscia si prende l'a ra piastra e si procede come fu detto. Ciò eseguito, si tolgono via i bastoni, si collocano sdraiati su tavola di marmo, ove si lasciano a raffreddare. Allorchè siano freddi, s'impiallano, ma non hanno il pulimento che da un lato; acciò lo acquist no anche dall'altro, se ne prende un certo numero fra le mani e si tengono dal lato grezzo al di sopra dei carboni, finchè abbiano ricevuto il pulito, indi si pongono a raffreddare sul marmo.

Seconda maniera. — Si ha un forno ampio abbastanza perchè vi si possano collocare alcune lastre di ferro di 15 a 16 centim. di lato, le quali vanno collocate sui traversi della grata. Di tali lastre se ne hanno tre o quattro con prolongamento a coda fornito di manico di legno. S'introducono nel forno e vi si lasciano tanto che si arroventino. Nel tempo in cui si tengono a scaldare si adagiano i bastoni l'uno a lato dell'altro sulla tavola di marmo, poi vi si passano al di sopra le lastre, tenendole alla distanza di 5 a 6 centim., finchè la ceralacca soggiaccia a lieve fusione superficiale e diventi pulita; si marcano e si procede similmente per gli altri fino alla fine.

Ceralacca colorata di colori diversi. — Abbiamo dato in addietro le diverse ricette per la ceralacca rossa; ora daremo quelle che si riferiscono a quella con altri colori, togliendole dagli autori più reputati.

Rosso cremisi.

	chil.
Trementina lavata	0,500
Gommalacca bianca	1,000
Cinabro	1,000
Lacca carminata	0,250
Bianco di bismuto	0,500
Sangue di drago	0,055
Balsamo del Perù od altro aroma a gradimento.	

Rosa.

Trementina lavata	0,500
Gommalacca bianca	1,000
Lacca carminata	0,250
Bianco di bismuto	1,000
Materie aromatiche.	

Qualora si volessero tinte rosa più vivaci, si crescerebbe la dose della lacca, se più pallide, si crescerebbe quella del bianco di bismuto.

Azzurro cupo.

	chil.
Trementina di Venezia	0,500
Gommalacca bionda	1,000
Azzurro di Berlino di prima qualità	0,375
Bianco di bismuto	0,250
Aromi	

Celeste.

Trementina lavata	0,500
Gommalacca bianca	1,000
Azzurro di Berlino	0,250
Bianco di bismuto	1,000
Aromi.	

Azzurro chiaro.

Trementina lavata	0,500
Gommalacca bianca	1,000
Oltremare di Germania	0,500
Bianco di bismuto	0,500
Aromi.	

Lilla.

Si fa una mescolanza della ceralacca colore celeste e di quella colore di rosa.

Verde cupo.

	chil.
Trementina di Venezia	0,500
Gommalacca bionda	1,000
Cinabro verde	0,500
Azzurro di Berlino	0,065
Ossi calcinati	0,500
Aromi	

Verde chiaro.

Trementina di Venezia	0,500
Gommalacca bionda	1,000
Cinabro verde	0,500
Giallo reale	0,130
Ossi calcinati	0,065

Si può variare o verso l'azzurro o verso il giallo, aggiungendo più cinabro verde o più giallo reale.

Giallo.

	chil.
Trementina lavata	0,500
Gommalacca bionda	1,000
Giallo di cromo di Spooner	0,375
Ossi calcinati	0,500
Aromi	

In cambio del giallo di cromo si può adoperare il giallo reale od orpimento alla dose di 500 grammi, e quando si adopera il giallo di cromo si può abbondare alquanto di più nella dose degli ossi calcinati. Col giallo di cromo il colore riesce più bello,

se non che allorquando si dà il polito diviene un po' grigio.

Se poi vogliasi un giallo più cupo, si mescerà alla ceralacca gialla una data quantità di quella rossa, se vogliasi il colore arancio, in allora si mescerano a parti uguali cera gialla e cera rossa.

Giallo d'oro

	chil.
Trementina di Venezia	0,375
Gommalacca rossa	1,000
Polvere di bronzo color d'oro dal numero 10 al numero 20	0,125 a 200
Aromi	

Quando si aggiungano alcuni decagrammi di sangue di drago, la tinta diviene alquanto fosca.

Bianco.

	chil.
Trementina lavata	0,500
Gommalacca bianca	1,000
Bianco di bismuto	1,250 a 1,500
Aromi.	

Si suole aggiungere una lieve quantità di azzurro, per dare l'azzurrino alla tinta.

Grigio.

	chil.
Trementina lavata	0,500
Gommalacca bianca	1,000
Ossi calcinati	1,000

Un poco di nero fumo e di azzurro di Prussia, proporzionando la dose conforme alla tinta che si desidera. Si aggiunge qualche materia da profumare.

Bruno.

	chil.
Trementina di Venezia	0,500
Gommalacca bionda o rossa	1,000
Bruno di Van-Dyck	0,750
Ossi calcinati	0,250
Materia da profumare.	

Si può variare a piacere la tinta, aggiungendovi del rosso, del giallo, o del nero. Si fa eziandio un bel bruno valendosi di sangue di drago nella dose di 250 a 350 grammi in cambio del bruno di Van-Dyck, e in questo caso la cera rimane trasparente.

Nero.

	chil.
Trementina di Venezia	0,500
Gommalacca bionda	1,000
Nero di fumo	0,500
Ossi calcinati	0,250
Materia da profumare.	

Si fanno qualità inferiori di ceralacca nera, crescendo la dose degli ossi calcinati ed aggiungendovi del bianco di Spagna.

Allorchè si fanno cere colorate in cui scarseggi il bianco (ossi calcinati, bianco di Spagna) si suole aggiungere un poco di essenza a la composizione, prima di versarla negli stampi, e questo acciò sia più liquida; ma fa d'uopo darle un bollore per svaporare l'essenza, e crescere la proporzione dei profumi. Circa al modo di gettare le cere colorate, si procede come dicemmo per la cera rossa.

Ceralacche marmorizzate — Volendole marmorizzate, si collocheranno al becco della cassetta (da cui si versa una data cera) alcuni pezzetti di cere d'altri colori, facendoveli aderire per riscaldamento, di modo che quando si cola la composizione negli stampi, questa, facendo liquefare quei pezzetti, ne trasporti con sè di mano in mano una data porzione, formando una macchiatura che ha l'aspetto della marmorizzatura.

Ceralacca con arabeschi, fiori, ecc — Si versano i bastoni ovali di cent. 2,50 più lunghi dei consueti, e questi si sottopongono allo stretto entro forme aventi la capacità dei bastoni, e composte di due piastre, la superiore e l'inferiore incise con ornamenti. Lo stretto dev'essere a pressione orizzontale, come quello da suggello o da marca. La piastra superiore dev'essere fissata alla vite del torchio, in modo da poterla alzare od abbassare a piacere, e l'inferiore deve essere posata in maniera da coincidere perfettamente coll'altra. Si prende ciascun bastone di ceralacca coll'estremo di una pinzetta e si scalda su carbone di legno, girandolo in modo che riceva il calore da tutti i lati per lungo. La pratica insegna il grado di calore occorrente, che deve essere tale da produrre un rammollimento sufficiente per ricevere l'impronta, ma non tale che la cera aderisca a lo stampo.

Si possono anche fare ornamenti con varii colori. Pel colore bronzino si dovrà spalmare l'incavo dello stampo di polvere di bronzo, rossa, gialla o bianca, valendosi d'un pennellino, per gli altri colori si stenderanno stemperati con acqua come si fa per alluminare le incisioni.

Regole generali. — Non si può stare strettamente alle dosi della trementina che abbiamo riportate, poichè la quantità dev'essere regolata secondo la quantità e natura della gommalacca, e secondo che la trementina lavata contiene più o meno d'acqua intrapposta. Laonde il fabbricante dovrà procedere ad un assaggio preliminare, allorchè principalmente si vale di un'altra sorta di gommalacca, e dal risultato dell'assaggio modificherà opportunamente le dosi.

Allorquando si è fatto il primo colamento della ceralacca negli stampi e si deve scaldare di nuovo la composizione che rimase nella cassetta per un

cemento, turco antimonio, ecc., si dovrà aggiungere una tenue quantità di essenza di trementina, affine di agevolarne la liquefazione, ed affinchè gli stampi siano divenuti troppo solidi si devono raffreddare immergendoli nell'acqua fredda e secarli esattamente con panniolino.

Quanto ai colori che fanno parte della composizione devono essere ridotti in polvere impalpabile.

Se poi vogliasi colare la ceralacca in cilindri senza valore dello stampo (e questo si usa per le ceralacche ordinarie), si prende una data quantità della composizione liquefatta e si fa cadere con apposita di legno su lastra di marmo. Se ne pesa una tale porzione che corrisponde a due o tre bastoncini rotondi, quando ha tal grado di mollezza da potersi maneggiare, si rotola colla mano, stendendola ad una lunghezza di 2 o 3 bastoncini, si rende uguale con apposita di legno, si fanno di rotolarla, se si fanno tanti secondo la lunghezza di cinque bastoncini, si espone al calore acciò acquisti il polimento, si contrassegna colla marca e quando è fredda si spezza secondo gl'incisi.

Per la ceralacca che si usa da incastrare le bottiglie e per suggellare i grossi pacchi, si fabbrica colla trementina di prezzo minore con resina o bianco di Spagna dando il colore a non cinabro o all'arsenico di Prussia, o col nero fumo, o col giallo, o col verde cuciosa la gommalacca, e trovando proporzione che si accostano a quelle della cera rossa di qualità inferiore.

CERAMICA (con. franc. *Poterie* ingl. *Pottery* ted. *Töpferei* (*chem. tecn.*)). — La ceramica, sotto l'arte di fabbricare le terre cotte è di origine preistorica. Fra i primi strumenti, infatti, che all'uomo si mostrarono necessari, quello fu certamente che, fuggito a caccia, servisse al trasporto ed all'approvvigionamento delle bevande.

Le carne degli animali (*ceramos dei Greci* pure certo stesso) primo vaso di cui l'uomo seppe servirsi, rammentavano però ben tosto l'insufficienza, dovendo a comporre col lino dei fiumi e dei laghi certe specie di vasi, i quali, comechè si leggessero per le più a guisa di corna e servissero a scopo idrotico, chiamò pure ceramos, donde la parola ceramica.

L'estrema plasticità di certe terre, la loro diffusione quasi universale, la facilità con cui si può dar loro forme diversissime, e la consistenza che acquistano colla semplice essicazione al calor naturale dei raggi solari, ma soprattutto per una maravigliosa cottura, costituiscono un insieme di circostanze favorevoli che non doveva certamente sfuggire ai primi abitatori del mondo. Basterebbe quindi la sola indicazione per stabilire antichissima l'origine della ceramica, ma non possiamo per di più provare diretta ed incontrastabile di tale verità non vasi e cocci di terra cotta, insieme alle armi di pietra, trovansi in diverse regioni del globo e soprattutto nei luoghi e nelle tombe delle antiche abitazioni lacustri.

La storia della ceramica è quanto mai interessante ed istruttiva, sia che sommamente si palesi dai prezzamenti per le sue indagini sui costumi, sulle leggi e sulla religione dei primi popoli, infatti, industria ed arte ad un tempo, la ceramica fu sempre coltivata dal doppio aspetto dell'utile e del bello, e non è raro il trovare fra gli avanzi ceramici delle età antestoriche, che sfidando le ingiurie del tempo e degli elementi giunsero intatti a noi, vasi ed altri utensili di terra di uso comune, conformati con grazia ed artistica squisitezza. Nè ciò deve recarci meraviglia quando si pensi che il sentimento dell'estetica è innato nell'uomo, e che la ceramica dovette essere per lungo tempo la sola manifestazione possibile di tal sentimento, stante la grande plasticità e l'estrema arrendevolezza della pasta di terra.

Potendo stimarsi recente per popoli dell'antichità, e venire i loro vasellami di forme artistiche, era la destinazione religiosa cui servivano. È inconcepibile, infatti, il numero dei vasi e delle urne che si trovarono e tutto si trovano nei tumuli di tutti i popoli antichi, Scandinavi, Slavi, Germani, Celti, Etruschi, Greci, ed anche Peruviani, Chilesi e Messicani.

I fabbricanti di terre cotte, i ceramisti dei Greci ed i figulinai dei Latini si trovavano in grande stimazione e si consideravano come artisti. I Greci soprattutto conservano per infinite ara tal passione che mantenevano vivo a non cadere e conservano medaglie che ne perpetuarono i nomi e le sembianze, ed i posti stessi ne conservano i lavori, i cui che giunsero fino a noi i nomi di Charantato, di Teralia, di Caralio, di Mesoo, ecc.

Nome d'industria importantissimo furono le terre cotte presso gli antichi Egizi, i quali ne fabbricavano di più qualità. Sono fra tutti i più caratteristici ed importanti i vasellami fatti con parte arbusoni e ad entrata forte e tronicoide, antiquato di ulico, ovale e colorato in azzurro dai rame, senza che vi sia piombo, ed il colore azzurro è talvolta così elegante che fu attribuito da taluni ad un composto di cobalto, il quale realmente non vi esiste.

Parrebbe che il vasellame di terra fosse poco usato dagli antichi Egizi nei loro banchetti, per le mense presso la quale preferivano il vasellame di metallo. Capace fu rinomatissimo per le sue numerose officine di vasellame di terra, ma si sapeva pei vasi destinati a tener fresche le bevande. Nelle vicinanze di detta città trovavasi infatti un argilla molto acconcia per tal genere di fabbricazione.

Le paste dei vasellami erano o compenetrate, in generale, di marne argillose e calcaree, che si mescolavano talvolta a materiali carbonosi che loro lasciavano, anche dopo la cottura, un aspetto nero di maggiore o minor potenza.

Le unite si rifinirono per lo più ad una strato sottilissimo di un silicato metallico. Quanto alle materie coloranti che si mescolavano alla pasta degli smalti, se si eccettuano i vasellami e gli smalti degli Egizii, non si trova presso gli altri popoli, compresi i Greci ed i Romani, che forse in differenti gradi di considerazione e mangnesium, il bianco opaco ed il verde si ottenevano con composti stannosi od arsenicali.

Ma soltanto vasellami sono opachi, fragilissimi per irrealizzante cottura, e sebbene foggiati in belle ed artistiche forme, si oppongono però, per la maggior parte, di una molto incomoda. Se si eccettuano le lampade, le giarre e molti altri utensili di terra di uso domestico, incontriamo pur nonostante non poca difficoltà a rendersi ragione dell'uso cui potevano servire certe anfore a colla lunga strettissima e monta di una lunghezza, le stesse dicasi di certe coppe a fondo piatto e capaci di pochissima quantità di liquido, e di tutto quel vasellame a forma di mortai, di rotondi, di ovoidi e di ovoidi.

Il più grave inconveniente che si possa addebitare ai vasellami antichi è la loro troppo permeabilità. « Non fu conosciuto in Europa, dice Brongniart, prima dell'epoca nostra vasellame a pasta compatta, impermeabile e dura come il grès, e di pasta così solida come quella della porcellana propriamente detta, eccettuate però i vasi antichi veramente dell'isola di Milo, antichissimi fino ai contemporanei ed le varietà piombifere, ed gli smalti a base di stagno (1). La porcellana europea, comprese quelle che si possono chiamare artificiali (porcellane tenere), non risalgono al di là del XVII secolo (1690) quanto alle manifatture fine come di argilla anche più recente.

Brongniart spiega tal mista che ebbe l'arte per altri a venti secoli, e lo stacco che prese dopo in mano di quattro, colla meravigliosa prima gli antichi di notizie sulle proprietà dei materiali che si impiegavano nelle arti ceramiche. Le argille, le marne, le terre erano le sole materie prime della fabbricazione e del colorammento delle terre cotte. Conoscevano bensì gli antichi il ferro, l'oro, il piombo, lo stagno, il rame, ma tali metalli erano poco impiegati da essi nelle arti ceramiche. I popoli moderni seppero invece trarre partito con uno dei detti metalli, ma vi aggiunsero ben anche la creta calcare, la magnesia, il quarzo, il talco, il feldspato ed il carbone, e in tempi più prossimi a noi, il gesso, il fosfato di calce, il solfato di barite, l'acido borico ed il borato di soda, il cobalto, l'antimonio, il cromo, il manganese ed il platino, ed è degno di nota, osserva il Brongniart, che la scoperta e l'applicazione di prescrivi tutti i corpi sopra citati coincide con quella delle manifatture italiane, francesi ed inglesi.

La porcellana che i Cinesi poco conosciuto molto tempo prima dell'era nostra fu introdotta in Europa dai Portoghesi nel 1518, e duecent'anni dopo circa si cominciò nella Sassonia i primi tentativi per la sua fabbricazione, che in breve volger di tempo si estese in altre parti d'Europa. L'introduzione e la fabbricazione della porcellana nel continente europeo formò, si può dire, come l'ultima grande fase della storia generale della ceramica, che era cominciata in epoca particolari.

Terre cotte. — Si avverò un primo progresso allorchè si scoprì che, sottoponendo i vasi di terra al fuoco del forno, davano in medesimo una tale indurimento da togliere una gran parte della loro fragilità e l'inconveniente di disfarsi nell'acqua. È lecito il rammaricarsi infatti, con dati storici che possediamo e nel semplice nome dei prodotti ceramici primitivi, che quasi dappertutto le prime argilloso non cotte precedettero quelle che nella cottura dovevano resistere. A tal epoca convien riferire la plastica degli

(1) La scoperta ed introduzione a base di piombo fu certamente nata in Roma, come risulta da una notizia del ch. archeologo conte Gerardini, pubblicata nel *Bullettino dell'Instituto di Corrispondenza archeologica*, N. 10, anno 1869.

In un pozzo della *Terra*, nel territorio di Prato, provincia di Bologna, il conte Lorio Torni trovò alcune antiaghe nel 1868, tre ciò, e benchè non scritte, trovarono di vasetti di argilla. Il loro esterno tutto pieno del Cornalbini, ornato di fiori e foglie in rilievo, è coperto da vernice verde, lucida, grassiosa, a guisa di smalto volgare. L'interno è rivestito di una vernice giallognola brogniarmente e verdeggiante, che mostra quasi una rete di bagliori corrispondenti al quale strato, secondo tutto l'aspetto delle moderne rivestiture di stoviglie, si rinviene il sottoporto a chiarichi sovrapposti.

« Siccome pertanto che molto interessantissimo di conoscere se i vasetti recati avessero realmente come guarnizione alcuna vernice vetrificante e mi rivolsi d'invitare un buonamico al illustre chimico francese Salvetat, e di pregarlo per interpretazione del ch. mio amico il professore Capellini a farmi la sua autorevole osservazione. La quale fornisce da lui certamente eseguita e manifestata con queste righe arrivate dal rinomato laboratorio di Sèvres il 28 giugno p. p.

« La dissoluzione dei pezzetti dati vasi in silicato

« un échantillon fait dans d'une manière plus positive « qu'il n'a été permis de le faire jusqu'à ce jour, l'action « chimique de l'oxyde de plomb dans la confection des « glaçures. *J'ai trouvé du plomb dans la couche extérieure « comme sorte de fragment et dans l'endroit pénétré « intérieur* ».

I detti pezzi di stoviglie per maggior sicurezza insieme ed altre antaghe appartenevano ad un sepolcro, e quest'ultimo prima del tempo di Tiberio, nel molto dopo, dovrebbe in ovvero ricevuto d'epoca di Nero Antonio di Augusto e del rinnovamento imperiale. *Nota della Redazione.*

antichi, ed il vasellame attribuito alle arte italo-greca e romana, si pregiato per la forma, il disegno e la fabbricazione, ci prova incontestabile della più avanzata civiltà.

Ma anche i vasi che sottoponevansi a temperatura elevata, se pur non devono ad una giusta composizione la proprietà di essere impermeabili, rimangono pure i più assorbenti. Si ritenne, dunque, un secondo mezzo per progredire allorquando si seppe coprire tali prodotti porosi di uno strato vitreo, impermeabile, che fu poi detta coverta, smalto o vernice. Dal perfezionamento delle paste e delle vernici ebbe vita ed si rinnovò l'industria delle terre cotte, specialmente per quanto riguarda l'impiego loro negli usi domestici.

Le prime vernici che vennero adoperate furono quelle a base silico-alcaline, e se ne osserva l'applicazione in alcuni vasetti italo-greco-romani, in alcuni pezzi antichi, arabi, persiani e americani. La vernice del vasellame italo-greco, si comprendente per l'epoca nella quale fu adoperata e per l'uso che se ne fece, e la della quale fu perduto il processo, occorrè dapprima l'esame del signor Chaptal e venne più tardi di data dai signori Lajoux e Brongniart, che scoprirono la sua vera composizione.

La vernice con piombo fu scoperta molto più tardi, ma prese allora ed in breve tempo il carattere di una estesa produzione. Alcuni rari saggi ne permettono in tal modo vernicate appunto qua e là nelle antiche fabbricazioni romane, arabe, inglesi del medio evo, ma non si può precisare l'epoca cui appartengono, eccettuati i seguenti:

1° Frammento di vasellame arabo, attribuito dal signor Lenormant al secolo IX.

2° Frammenti di vasi ritrovati in un sepolcro del convento di Jumièges, che è del 1120.

3° Quadrelli del secolo XIII con ornamenti incrociati e intersecati, attribuiti a quell'epoca, ma per la loro incontestabile dissomiglianza, sia per la data degli edifizi dei quali facevano parte, e si trovano a Coulon, presso Provins, a Montmorbleau, galleria delle caccie, a Saint-Étienne-d'Agen, a Quimperlé, a Guerq, nel castello dei signori di Mornay presso Ginevra.

4° Mobile interessante a tal epoca si credette trovare nel a fabbricazione romana del IX, ma è in secolo d'il era cristiana vari esemplari di pezzi invernicati con piombo, cioè 1° una piccola lampada a vernice verde, 2° una figurina rannicchiata a vernice verdastra, 3° un cucchiaio in forma di piccola bottiglia, 4° un piatto nel quale è scolpito un leone in basso rilievo, con vernice giallo-verdognola. Ma la prima notizia autentica è la scoperta del processo per la vetrificazione col piombo, fatta da un vasaio di Schwarzadt nel 1283.

Devesi però aggiungere che Pisani attribuiscono a Pesaro l'applicazione della vernice piombifera, dapprima sulla pasta direttamente, nell'anno 1100, poi sopra un intonaco (engobe) nell'anno 1300. Tuttavia la produzione dei pezzi invernicati in tal modo non sembra costante e in allora era pratica esclusivamente industriale. Dopo questa diverse epoche, la vernice piombifera la prese radicata nella fabbricazione delle stoviglie comuni, contro ogni nuovo principio d'igiene e sgraziatamente resistera ancora a lunghe ed insistenti fatti per trovarne una migliore.

Le terre cotte si possono dividere in tre classi: la prima comprende i materiali tutti che si impiegano nelle costruzioni, come mattoni, quadrelli, tegole e tubi d'ogni specie, la seconda abbraccia il vasellame comune di uso domestico ed industriale, alla terza appartiene la plastica propriamente detta, cioè tutte le produzioni di terra cotta con l'arte della scultura sommamente modellate.

Maioliche. — Conoscevansi soltanto a quell'epoca argille le quali davano col fuoco paste più o meno colorate. La vernice con piombo essendo trasparente, non serviva a nascondere il colore, ma l'intendevasi dello smalto di stagno rese opaca la smalto bianco, e porse somma facoltà di nascondere la tinta d'ordinario rossiccia dell'argilla cotta. Agli Arabi ed ai Mori di Spagna parrebbero attribuire l'onore di tale scoperta e di tale perfezionamento.

In breve la maiolica smaltata si propagò in Italia, e la sua fabbricazione vi ebbe lustro nei secoli XV e XVI.

I progressi dell'arte, lo sviluppo della civiltà estesero l'uso dei prodotti ceramici oltre il modesto limite di utensili domestici, facendoli nascere nello stesso tempo dalla destinazione avuta dalle primitive credenze, sino d'essere oggetto di lusso nei sontuosi ingegnamenti.

Gli amatori dei vasellami artistici conoscono i bassorilievi smaltati di Luca della Robbia e le belle maioliche di Pesaro, d'Urbino, ecc., prodotte nel secolo XVI. Queste belle stoviglie occupano un posto importante nelle collezioni, perchè al merito di una fabbricazione accurata uniscono quello di un'arte magistralmente progredita.

Quando Luca della Robbia a Firenze nel 1420 ed Orazio Fontana a Pesaro nel 1540 scoprirono e spinsero rapidamente al più alto grado di perfezione la bella terraglia conosciuta col nome di maiolica o terra invetriata, i duchi di Toscana e d'Urbino, e principalmente il duca Guidobaldo della Rovere, ammirando quei magnifici prodotti, ne favorirono la fabbricazione con ogni mezzo d'incoraggiamento. Gli artisti più alti dell'epoca fornirono disegni di forme e di soggetti, pittori distinti li adornarono, e collezioni maioliche, che perchè il nome di porcellana d'Italia, divennero per duchi di Toscana un oggetto degno di essere da loro offerto ai più alti personaggi, ai servizi

[illegible] fu [illegible] notevole gli artisti che lavorarono [illegible] che dal granduca lo donato a Carlo V. Ma quando, alla morte di Ferdinando, questa manifattura divenne oggetto di commercio, la sua fabbricazione decadde [illegible] trasferirsi [illegible] a Venezia (Bergamasco).

Presso a poco alla stessa epoca la maiolica smaltata [illegible] in Germania a Norimberga, che ne divenne [illegible] in Francia [illegible] come a più di un titolo rinomate [illegible] a [illegible] del proprio ingegno e di indole [illegible] [illegible] e smaltate [illegible] e manifatte [illegible] per le loro qualità [illegible] terraglie [illegible] *terre di papa*. Francesco I ed Enrico II [illegible] incoraggiarono [illegible] artisti e la sua prodigalità [illegible] in quel grado [illegible] Guidobaldo della Rovere aveva incoraggiato il [illegible] italiani.

Ma i lavori di Faenza non sembrano essere stati per la Francia l'origine delle maioliche smaltate. Poco tempo dopo di essi verso la fine del secolo XVI operai italiani fondarono la fabbrica delle maioliche di Nevers, e Nevers ebbe fabbriche che fornirono fino agli [illegible] [illegible] Nel [illegible] delle maioliche comuni [illegible] che [illegible] a [illegible] principio del secolo [illegible] grave contraccolpo, quando i Portoghesi prima e poi gli Olandesi importarono in Europa le porcellane della Cina e del Giappone, che si fabbricavano in quei paesi da più secoli.

Ai più bei [illegible] smaltati d'Italia e di Francia [illegible] per l'ornamento degli appartamenti predilette le porcellane [illegible] e di mano in mano che le porcellane [illegible] e [illegible], la maiolica, abbandonata dai ricchi, non trovò più che consumatori troppo poveri [illegible] Ferrara alla opera di arte per concorrere alla fabbricazione di vasellame [illegible] che aveva raggiunta nel secolo XVI.

Porcellana — L'origine della porcellana con la trovano nella Cina e secondo le ricerche di quel dotto investigatore della storia dell'oriente cinese che fu [illegible] Stanislao Julien, le prime manifatture sorsero nella fabbricazione della porcellana appartengono al secolo che precede l'era attuale e mostra regnava nella Cina la dinastia degli *Han*. Protetta ed incoraggiata in ogni maniera da tali imperatori cinesi l'industria della porcellana arrivò ben presto a tal grado di perfezione, che oggidì sono veramente maestri di superare. Nell'anno 127 avanti Gesù Cristo il Giappone, fratello della Cina, ricevette i primi elementi dell'industria porcellanea da un principe di Sciò-ra in Corea, il quale fondò la prima fabbrica di porcellana nelle isole giapponesi. Molto tempo dopo nel 1211 *Kaiogero Onogi* fondò fabbricazione del Giappone si portò in Corea onde perfezionarsi interamente nell'industria della porcellana, e dopo tal epoca la fabbricazione giapponese raggiunse e superò [illegible] la fabbricazione cinese. I Portoghesi, come abbiamo già detto, nel 1518 introdussero in Europa le porcellane della Cina e del Giappone e questa fu la causa principale del deperimento in cui cadde il maiolica smaltata.

Quando si cominciò a Dresda in Sassonia, i primi tentativi per imitare la porcellana dei Cinesi, conoscevasi soltanto che le materie prime da Cinesi impiegate nella fabbricazione del loro [illegible] di porcellana erano il kaolin, materia argillosa [illegible] e dolce al tatto, ed il pe-tunse materia dura vetrificabile provenente dalla decomposizione di certe rocce feldspatiche.

Si tentò venire tali materie dalla Cina e si sottoposero ad analisi, a fin di riconoscere le loro qualità; ma, ma perchè in chimica sperimentale ed analitica si trovava allora ne sono pronunciò [illegible] ma perchè tali materie avevano già subito nel lungo [illegible] una preparazione [illegible] per cui può non apparirvene più [illegible] [illegible] mineralogici [illegible] si potè trovare nella composizione o l'origine dei materiali [illegible] ma si fu appunto in allora che un caso singolarissimo venne in aiuto ad un uomo di genio e che da tale felice concorso si creò nel 1711 nel granducato di Sassonia, la porcellana europea. Boettger [illegible] [illegible] alla corte di Prussia [illegible] di Federico Guglielmo I, [illegible] a stabilirsi a Dresda presso Federico Augusto di Sassonia, protettore dichiarato di ogni maniera d'industria e per cui [illegible] principe [illegible] Tschirnhausen. Altro [illegible] che [illegible] a Dresda per [illegible] di Federico Augusto. Questi due chimici [illegible] allora una terra che loro pareva [illegible] [illegible] [illegible] d'un argilla rossa di Okella presso Meissen, la quale loro fece [illegible] [illegible] [illegible]

Giappone, che oggidì ancora non rivelano compiuta finora il dissugnerta della porcellana di Sassonia, della quale non differiscono che per le marca di fabbrica, due spade incrociate.

Non vi è estremo nel ingrandimento che i sovrani ed i grandi signori d'Europa non abbiano allora mostrato in ogni per comprendere il segreto della fabbricazione di Meissen. D'altra parte le precauzioni prese per mantenere il tal segreto al fortunato elettore di Sassonia erano spinte al di là del verosimile: le più terribili minacce si leggevano di quando in quando agli operai e stavano affisse alla porta delle officine, le prigioni perpetue era la pena che si infliggeva a chi avesse trahito anche solo un parte il segreto della fabbricazione della porcellana. Il circondo la fabbrica era stata convertita in piazza forte, con fossa e ponte levatoio.

Malgrado però tutte queste precauzioni il segreto si fece strada e si divulgò ben presto in diverse parti d'Europa. Allora invece di andar in cerca del procedimento, si cercò il caolino, e di nuovo si scoprì che se ne trovava un giacimento, tanto s'impossessò nelle vicinanze una fabbrica di porcellana. L'Inghilterra, la Spagna e l'Italia non tardarono infatti a fabbricare prodotti equali per bellezza a quelli di Meissen.

Molto non prima che in Sassonia si scoprisse il caolino ed il segreto della fabbricazione della porcellana dura, cioè prima del 1711, fabbricavasi in Francia una qualità di vasellame, la cui pasta era composta principalmente di una frita, specie di materia vetrosa, opportunamente preparata e fusa. La materia di tale porcellana era un vetro piombifero (*flint-glass*) fusibile a bassa temperatura e facile a vetrificare, ed a siffatta qualità di porcellana tutti affatto artificiale e conosciuta col nome di *porcellana tenera*, devonsi attribuire i bei prodotti che tanto fanno dedere alla manifattura francese di Sèvres nel secolo XVIII. La materia prima della porcellana tenera è una specie di marna.

Nell'Europa continentale la fabbricazione della porcellana francese tenera, all'infuori della manifattura imperiale di Sèvres, è ora rappresentata soltanto da due stabilimenti, i cui prodotti ad altro e che hanno comune origine: il primo a Saint-Amand-les-Eaux, in vicinanza di Valenciennes; il secondo a Tournay, nel Belgio. Se tale porcellana è ora considerata di poca importanza industriale, ha qualche pregio dal lato artistico, ed offre vasto campo al decoratore; quindi nella incisione e smerigliatura degli oggetti di vetro *Sèvres* ricavano ancora qualche guadagno di non poco rilievo.

Miscelazione fine, ingredienti e base di silicato d'allumina e di fosfato di calce (caolino) per porcellana dura. — Dopo il successo conseguito dalla fabbricazione della porcellana dura, l'Inghilterra perfezionava quella delle mattonelle (*terres de pipe*). L'introduzione che, verso il 1755, Anthony fuse di calce mescolata nella pasta, fornisce dapprima unicamente di argilla plastica, di poi i lavori del celebre Wedgwood, al quale mancavano solo le vernicetto della maniera per divenire la popolarità di Bernardo Palissy, aprirono verso la fine del secolo XVIII la fabbricazione delle stoviglie inglesi ad un grado di singolare perfezione. Wedgwood ottenne poco dopo numerosi ammirati le forme e le qualità artistiche con elegante e meravigliosa esecuzione.

La fabbricazione della porcellana trovò una pure nuovo progresso. Si scoprirono i caolini e le pegmatiti in decomposizione (*Cornouailles* dalla Cornovaglia).

L'uso delle forme di gesso importato dalla Francia da Hugh Daniel. L'uso dei caolini e dei feldspati dalla Cornovaglia applicato da John Cookworth e Ryan, quello del fondo di calce dalla mano di William Litler, la stampa sopra smalto introdotta da Sadler e Green, la stampa in acciaio in maniera fino a la porcellana tenera, nel 1780, da John Turner di Caughley contribuirono a favorire ed a portare ad altissimo rinomanza la fabbricazione del vasellame inglese, e soprattutto le mattonelle fine e *vernissate*.

Grès. — È una pasta dorsamma, dura, impermeabile e sonora, facilmente distingue i grès da tutti gli altri prodotti ceramici. Si dividono in due classi, grès ordinari *fini* e grès ceramici veraci.

Oggetti di lusso ricercati principalmente a scopo ornamentale e ad uso di tavola, i primi sono formati di una pasta finissima incolora o colorata, modellata con delicatezza e spesso arricchita di figure in rilievo fatte con paste di colori diversi.

Composto unicamente di argilla plastica pura, di caolino e di feldspato, tal vasellame prende posto, per la sua natura, tra la porcellana dura e la maiolica fine inglese.

La pasta dei grès comuni, che si compone di argilla plastica resa alquanto magra con sabbia quarzosa, offre poco calcio, è un legno che varia fra il color perla ed il rosso bruno, è impermeabile di sua natura, resiste ad alcuni corrosivi degli acidi e forma un eccellente terraglia di uso comune. È inoltre ricercatissima in varie industrie e nei laboratori di chimica appunto per le preziose proprietà di non essere intaccata e di non lasciarsi penetrare dai liquidi acidi od in qualunque altro modo corrosivi.

I grès comuni non sono esperti che da una vernice antilinosa prodotta dal sal marino che si va proiettando a più riprese nel pozzo durante la cottura. I grès fini per contro, ricevono una coverta vitrea, comunque spesso a quella che si usano per le maiolica e la porcellana (vedi Gres).

Classificazione dei prodotti ceramici.

Dopo aver così passato in rassegna i rami principali in cui la ceramica si divide, siamo meglio in grado

di poter procedere ad una classificazione ragionata di tale sorta di prodotti, imparando così a distinguere, in base ai rispettivi caratteri fisici o chimici, le diverse maniere di vasellami che l'industria offre al commercio.

Classificazione di Brongniart — Considerando come essenziali i caratteri tratti dalla pasta e come secondarii quelli dedotti dalle vernici e smalti, Brongniart divise le stoviglie in tre classi e nove ordini, come risulta dalla tavola seguente:

CLASSE PRIMA. — **Pasta tenera rigabile dal ferro, argillo-sabbiosa, calcarifera, fusibile nel forno da porcellana.**

Ordine 1° — *Terra cotta* . . .	Pasta argillo-sabbiosa, superficie smorta, senza lustro nè vernice (*materiali di costruzione, plastica, stoviglie non verniciate, crogiuoli, storte, tubi da fogne, ecc.*).
Ordine 2° — *Vasellame lustrato* .	Vernice silico-alcalina sottile.
Ordine 3° — *Vasellame verniciato*	Vernice piombifera.
Ordine 4° — *Vasellame smaltato* .	Vernice stannifera.

CLASSE SECONDA. — **Vasellame a pasta dura, non rigabile dall'acciaio, opaca, argillo-sabbiosa, infusibile.**

Ordine 5° — *Maiolica fina.* . .	Pasta incolora. Vernice vetropiombica (*flint-glass*).
Ordine 6° — *Grès ceramico* . .	Pasta colorata. Senza vernice o con vernice vetro-piombica.

CLASSE TERZA. — **Vasellame a pasta dura, translucida, argillo-sabbiosa, alcalina, capace di rammollirsi.**

Ordine 7° — *Porcellana dura* . .	Pasta di caolino e di feldispato. Vernice feldispatica.
Ordine 8° — *Porcellana tenera naturale inglese*	Pasta di caolino e di fosfato di calce, argillo-salina Vernice vetro-piombica, boracica.
Ordine 9° — *Porcellana tenera artificiale francese*	Pasta marno-salina semi-fusa. Vernice vetro-piombica.

Il Salvetat osserva che se la classificazione di Brongniart soddisfa al primo aspetto, lascia però non poco a desiderare se più addentro si esamina e se si tien conto in ispecie della maggiore estensione che in questi ultimi anni la ceramica ha preso. Per essa, egli dice, sono collocati nel primo ordine molti utensili di terra che oggidì sovente sono coperti di vernice, si trovano fra le paste dure della terza classe le terraglie di terra alluminosa (terra da pipe), eminentemente rigabili. I grès ceramici, aggiunge, possono essere coperti da vernici diverse; saline, calcari e metalliche, e siffatti prodotti sono invece confusi in un solo e medesimo ordine, ecc.

Salvetat, per conseguenza, tenendo costanti le basi stesse della classificazione Brongniart, creò un numero maggiore di ordini, frazionando così maggiormente i prodotti. Non si dissimula però il primo le difficoltà gravi che ad una ben ragionata e netta classificazione si oppongono, epperciò dice: « ma la divisione che noi proponiamo non può avere un carattere assoluto, giacchè non riposa esclusivamente sulla natura della pasta. Mi pare conveniente, infatti, per istabilire la mia classificazione, di considerare prima i caratteri fisici e non le composizioni chimiche per formare i gruppi principali, poichè, variando soltanto la temperatura, si ottengono sia prodotti variati da una stessa miscela, sia prodotti d'identico aspetto da composizioni chimiche disparatissime.

« È così, per esempio, che mediante la pasta da porcellana si può ottenere a piacimento, secondo la temperatura.

« 1° Vasellame tenero rigabile;

« 2° Vasellame di maiolica fina;

« 3° Vasellame di grès, se la temperatura non sorpassa quella che corrisponde al rammollimento delle pegmatiti,

« 4° Porcellana, infine, se la pasta è sottoposta alla temperatura di 1500 a 1600 gradi.

« Le terraglie comuni fabbricate in Persia prendono l'aspetto della pasta di porcellana quando sono scaldate al punto da sviluppare una tal quale translucidità pel rammollimento delle fritte di cui sono composte ».

« Ma veniamo senz'altro alla tavola sinottica in cui si riassume la classificazione del Salvetat, e che abbraccia le diverse produzioni ceramiche.

CLASSE PRIMA. — **Terraglie semplici.**

Ordine 1° — *Pasta opaca.*

	Generi
Sottordine 1° — **Pasta tenera** . .	Pasta carbonosa idrata (*vasellame celtico*). Pasta quarzosa (*vasellame primitivo, gallico e scandinavo*) Pasta sabbiosa (*mattoni e terraglie egizie*) Pasta marnosa (*terre cotte e terraglie romane*). Pasta calcare (*maiolica comune*)
Sottordine 2° — **Pasta mezzo-dura**	Pasta carbonosa (*terraglie di Bourzy andre*) Pasta argillosa (*terra da pipe, pipe*)
Sottordine 3° **Pasta dura** .	Pasta silicea (*maiolica fina*) Pasta ferruginosa (*grès comuni*). Pasta feldispatica (*grès fini*).

Ordine 2° — *Pasta traslucida dura*

Pasta caolinica (*porcellana dura*).
Pasta fosfatica (*porcellana tenera inglese*).
Pasta vetrosa (*porcellana tenera francese*)
Pasta argillo-feldispatica (*Parian*)
Pasta feldispatica (*bottoni di Bapterosses*) (1).

La seconda classe di Salvetat abbraccia i vasellami verniciati e smaltati; ad ognuno dei generi possono corrispondere cinque specie, secondo che la pasta è semplicemente lustrata da un silicato alcalino, o coperta di vernice, di smalto, o da intonaco boracico o alcalino-terroso.

Siffatti diversi prodotti sono metodicamente classificati nella seguente tavola:

CLASSE SECONDA. — **Terraglie composte.**

Ordine 1° — *Pasta opaca*

***Sott'ordine* 1° — Pasta opaca tenera.**

Generi	Specie *Natura dell'intonaco.*
1° *Pasta quarzosa*	Silico-alcalino. Piombifero Stannifero. Boracico Alcalino-terroso.
2° *Pasta sabbiosa*	Silico-alcalino (*figurine egizie*). Piombifero (*mattoni verniciati con piombo*) Stannifero (*maiolica araba*). Boracico (*terraglie persiane*). Alcalino-terroso (*quadrelli delle moschee arabe*).
3° *Pasta marnosa*	Silico-alcalino (*vasellame italo-greco-romano*). Piombifero (*terraglia verniciata comune*). Stannifero (*talune maioliche per fornelletti*). Boracico (*talune maioliche di Sarreguemines*) Alcalino-terroso (*talune terraglie comuni*).

Sott'ordine 2° — Pasta mezzo-dura.

5° *Pasta argillosa*	Silico-alcalino (*talani vasi messicani*). Piombifero (*maiolica di Enrico II*). Stannifero (*terra da pipe smaltata*). Boracico (*maiolica di Rubelles*). Alcalino-terroso (*tegole a vernice calcare*).

(1) Applicando le paste ceramiche alla fabbricazione dei bottoni, il signor Bapterosses creò in questi ultimi anni un'industria importantissima.

Sott'ordine 3° — Pasta dura.

	Natura dell'intonaco
6° *Pasta silicea*	Silico-alcalino (*maiolica dei fratelli Ellers*). Piombifero (*cream-colour degli Inglesi*) Stannifero (*maiolica fina smaltata di Lunéville*). Boracico (*maiolica fina inglese*). Alcalino-terroso.
7° *Pasta ferruginosa*	Silico-alcalino (*gres comune salato*) Piombifero (*gres comune verniciato*). Stannifero (*gres della Cina e del Giappone*). Boracico (*gres comune inglese*) Alcalino-terroso (*gres comune a coverta calcare di Treigny e Saint-Amand*)
8° *Pasta allumino-sa*	Silico-alcalino (*gres fino inglese*) Piombifero (*gres fino inglese*). Stannifero (*taluni gres cinesi*) Boracico (*gres fino a foggia inglese*). Alcalino-terroso (*gres fino a coverta terrosa del Monlet*).

Ordine 2° — *Pasta traslucida*

9° *Pasta caolinica*	Silico-alcalino Piombifero (*talune porcellane dure verniciate cinesi*). Stannifero (*talune porcellane cinesi*). Boracico (*porcellana dura verniciata di Sèvres, foggia di Bernardo Palissy*). Alcalino-terroso (*porcellana ordinaria di Sèvres, della Cina e di Sassonia*).
10° *Pasta fosfatica*	Silico-alcalino. Piombifero (*porcellana tenera inglese dei tempi di mezzo*). Stannifero. Boracico (*porcellana tenera inglese moderna*). Alcalino-terroso.
11° *Pasta vetrosa*	Silico-alcalino (*porcellana della Persia*). Piombifero (*porcellana tenera vieux Sèvres*). Stannifero (*porcellana di Chantilly, 1735*). Boracico (*porcellana tenera di Tournay*). Alcalino-terroso
12° *Pasta argillo-feldispatica*	Silico-alcalino Piombifero (*parian verniciato*) (1). Stannifero. Boracico (*parian inglese*). Alcalino-terroso (*parian inglese brillante*).

Alla prima classe di Salvetat appartengono i vasellami che passano allo stato di *biscotto* avanti di arrivare al punto di fabbricazione che il commercio richiede, periodo intermedio che precede l'applicazione della coverta.

Volendo trovare il senso della parola *biscotto*, noi crediamo, dice il Salvetat, di poter ammettere che il suo significato derivi dalla porosità, cioè dalla rassomiglianza di tal maniera di vasellame col biscotto di farina, non già da una doppia cottura, avvegnachè il così detto vasellame biscotto risulti, al contrario, dall'applicazione di un solo fuoco; sarebbe quindi più propria del vasellame verniciato e smaltato, il quale deve necessariamente essere sottoposto al fuoco due volte consecutive.

(1) *Parian* è la denominazione data dagli Inglesi ad una pasta recentemente da essi inventata per la ceramica artistica.

Composizione delle paste.

Paste cotte. — Se noi esaminiamo tutte le paste ceramiche cotte, qualunque sia la specie cui appartengono, le vediamo formate di silice, raramente sola, per l'ordinario in combinazione coll'allumina, molte volte però il silicato d'allumina è combinato o semplicemente frammisto a silicati di altra natura, alcalini e terrosi, l'introduzione dei quali può indurre nelle paste talora inconvenienti, tal altra qualità.

In alcune paste i silicati d'allumina possono essere sostituiti, in tutto od in parte, da silicati di magnesia, ma tal caso si presenta assai di rado. In generale pertanto le paste ceramiche sono formate da combinazioni di silice e d'allumina cui sono frammisti principii accessorii alcali e ossidi.

Le paste cotte infatti offrono all'analisi quantità d'ossido silicico variabili in media fra 65 e 75, e per l'allumina fra 25 e 25.

Taluni vasellami, come gli ognie, ad esempio, contengono 92 per 100 di ossido silicico, ma non pare provato che tali oggetti siano veri vasellami nel senso stretto della parola. Salvetat, infatti, dopo avere attentamente esaminato molte stoviglie trovate nelle tombe antiche, credette di avere a vendere formate con pezzi di roccia silicea tagliati nella massa e ricoperti poscia d'una vernice silico-alcalina colorata col rame in torchinaccio.

La quantità minima d'ossido silicico, corrispondente a 0,44, fu trovata in certe terraglie del Montpellier, appena cotte e contenenti ancora 16 per 100 d'acqua combinata.

Influenza dell'allumina — I vasellami che contengono la più grande quantità d'allumina sono quelli che richiedono una più alta temperatura onde passare allo stato di terra cotta a meno che contengano materiale estraneo che operino a guisa di fondente.

Il massimo di 0,35 corrisponde alle paste di porcellana artistica, in cui si richiede una grande refrattarietà. Non ingrandiamo che la magnesia può sostituire qualche volta e fino ad un certo punto l'allumina, ed è a tale combinazione che devesi l'alto pregio in che erano tenuti i prodotti della fabbrica di Venezia in Piemonte; prodotti tanto più preziosi e ricercati in quanto che la composizione loro potesse dirsi veramente eccezionale, non conoscendosi altro vasellame a pasta argilla magnesiana.

Il minimo dell'allumina corrisponde alla pasta di porcellana tenera francese. È interessantissimo, infatti, osserva il Salvetat, che il massimo ed il minimo corrispondano per la loro dose d'allumina alle paste le quali posseggono identica apparenza allo stato di biscotto, cioè neanche la verniciatura. La pasta di porcellana dura di Sèvres contiene 0,35 di allumina; la pasta di porcellana tenera (vecchia Sèvres) contengono soltanto 0,035 di questa stessa terra, cioè una quantità d'allumina dieci volte più piccola. Tal differenza di composizione richiede naturalmente differenti metodi di lavoro e di modellatura.

I silicati dopo che si trovano appena volti in miscuglio intimo col silicato d'allumina, introducono nelle paste ceramiche principii differenti, quali la calce, la potassa, la soda, l'ossido di ferro e l'ossido di magnesia. Tali elementi variano entro certi limiti secondo la temperatura e l'influenza notevole sulla temperatura con le stoviglie possono essere sottoposte senza perdere le loro forme, e sulle qualità che tali stoviglie possono avere dopo la cottura.

Influenza dell'ossido di ferro — Le numerose analisi con lorono sottoposti i materiali ceramici dimostrano che le proporzioni dell'ossido di ferro variano nelle paste ceramiche da 0, cioè da qualche traccia, a 0,10. È evidente che tutte le paste le quali non contengono né ferro, né ossido di manganese, né altri ossidi colorati, potranno fornire, dopo la cottura, paste non colorate.

L'ossido di ferro non può dunque esistere, o per lo meno non esistere che in piccolissime quantità nelle paste di porcellana dura o tenera, le quali traggono il principale loro carattere dalla compiuta bianchezza della pasta. Tal condizione non è più indispensabile nella fabbricazione dei grès bianchi fini e comuni, e delle maioliche, e terre da pipe, ma l'ossido di ferro anche per siffatte stoviglie non deve oltrepassare un limite d'altronde assai stretto, chè altrimenti la pasta riuscirebbe troppo colorata. I grès comuni ferruginosi, anche quando non contengono che da 0,05 a 0,08 d'ossido di ferro, sono già notevolmente colorati, e devono appunto a tal piccola proporzione di ossido di ferro le proprietà di restare come i grès, di possedere cioè dopo la cottura, una pasta compatta e sonorissima. Una maggior quantità di ossido di ferro rendono tosto a decomporsi le quali senza determinare non possono sostenere temperature molto elevate.

I grès bruni e rossi dei Giappone contengono fino a 0,14 e 0,15 di ossido di ferro. Le stoviglie di terra a pasta tenera possono contenere una proporzione anche più elevata di tale ossido, ma richiedono per la loro cottura un calore molto più moderato.

È necessario osservare, aggiunge ancora Salvetat, che il colore di una stoviglia cotta non è sempre in rapporto colla quantità d'ossido di ferro che si può trovare nel medesimo. Tale colorazione, dipendente sovratutto dalla natura e dalla quantità delle materie introdotte nella pasta, come sarebbe il carbone nelle terraglie a pasta nera, provenne poi assolutamente dallo stato di ossidazione e di combinazione nel quale il ferro è contenuto nella pasta, cioè dalla composizione contenente della pasta e da quella dell'atmosfera in cui la cotta e lasciata raffreddare. Possiamo trarre da appoggio

1° Che la stessa pasta di porcellana può riuscire dopo la cottura talvolta bianca o sfumicida, tal altra opaca o gialla, bianca, se l'ossido di ferro è mantenuto, soprattutto durante il periodo in cui la vernice incomincia a fondersi, allo stato di silicato di protossido, e ciò sempre mercè di un atmosfera riduttrice, gialla, per contro, allorchè l'ossido di ferro può ritornare allo stato di peroxido di ferro, il che può succedere in un atmosfera ossidante, la colorazione

giallo o rosso mano manifesta, a quantità eguale di protossido di ferro, nella pasta molto ricche di ossido colorante.

2° Che certe paste di terra da pipe si generalmente poco colorate riescono con una tinta giallognola allorquando l'atmosfera in cui ha luogo la cottura non è sufficientemente abbondante.

3° Che le stesse paste di porcellana sovente molto colorate di rosso nella prima cottura cioè allo stato di biscotto può non lo sono allorchè furono trasformate nel grès fusore dai fondi di porcellana, in porcellana trasparente l'ossido di ferro passando allora allo stato di silicato di protossido di ferro.

4° Che il biscotto delle maioliche comuni, quantunque molto ricche di ossido di ferro è talvolta di un giallo molto pallido nel vitro di un rosso bruno, ed in alcuni casi d'un giallo verdognolo, affatto tinto così diverso da verdeggiano ben sovente in una medesima coloratura, che si spiegano facilmente. Quando si ha una troppo calore, la terra si tinge leggermente di giallo pallido in atmosfera riduttrice. Lavorata da un calore sufficientemente intenso, mantenuto a lungo allo stato di silicato di protossido, produce pasta colorata in atmosfera mediocre pone in libertà sesquiossido di ferro rosso o bruno secondo la temperatura in cui si opera un calore troppo intenso, e che si avvicina alla temperatura in cui la terra incomincia a vetrificarsi non darebbe più che silicato di protossido di ferro. È importantissimo pei fabbricanti di maioliche che sappia produrre un biscotto poco colorato, quantunque dovendo poi mascherare con uno strato di smalto di tono rosaceo della pasta, se mangiasse che poi è stata la colorazione della pasta, può accorrere di aggiungere allo smalto una tale quantità molto cara, e conviene quindi evitare il meglio che si possa il colorimento operando la cottura in atmosfera riduttrice.

5° Che la medesima terra da mattoni, contenente la medesima quantità di ossido di ferro, offre, secondo il posto che occupa nel forno, talora mattoni color rosso o rosso, tal altra mattoni completamente bruni.

I vasellami *rotti con vernice* offrono colorazioni più o meno intense che quelle della stessa vasellame *cotto* secondo la natura della vernice e secondo la quantità di ferro che il corpo della pasta contiene.

Le maioliche bianche inglesi che allo stato di biscotto non sono interamente bianche acquistano tuttavia una grande bianchezza colla applicazione della vernice, nella composizione della quale entra il borace. In cui colorazione non essendo completa, fa sì che l'ossido di ferro che colora l'epidermide della pasta, a contatto della vernice sia disciolto dal borace, la pasta è perciò sbiancata. Se si osserva, infatti, la frattura esterna di un pezzo di maiolica fina inglese, si vede la sovrapporsi un colorimento giallognolo dissimulato dalla vernice.

Influenza dell'ossido di manganese — L'ossido di manganese non si trova che accidentalmente nelle paste ceramiche. Esso accompagna il silicato quasi sempre ossido di ferro nelle terre che lo contengono. La pratica avrebbe abbastanza che l'ossido di manganese ha un importanza notevole nella composizione delle vernici, quantunque sembra contribuire alle terraglie un tono in opposizione verso manganese, le proprietà preziose di andare al fuoco, nè di sopportare senza rompersi i mutamenti subitanei di temperatura.

Influenza della calce — La calce introdotta o contenuta accidentalmente nelle paste ceramiche aumenta la loro fusibilità e diminuisce per conseguenza nelle argille il loro valore come prodotti refrattari.

La terraglia composta ordinariamente di argille plastiche con o senza aggiunta di calcina, non contengono d'ordinario, che pochissimo calce, esse sottomesse quindi senza deformarsi una temperatura assai elevata. I gres ceramici fino e comuni si trovano in questo caso e senza dubbio non è che alla circostanza di parecchiamo quantità d'ossido di ferro, di calce e di magnesia (materiali che trovansi per lo più in tutte le argille plastiche) che devono l'apparente refrattarietà di tal sorta di vasellami.

I vasellami di pasta tenera compresi quelli di fabbricazione molto accurata come i vasellami tenerissimi, dalla grès ceramici contengono una proporzione di calce più forte che non un quinto della pasta dei crudi gres ceramici. Perciò tali vasellami, sia per l'ossido di ferro sia per la calce che contengono non possono sopportare una temperatura molto elevata.

La calce introdotta allo stato di marna rimane nella forma di carbonato calcare quando la temperatura non oltrepassa quella del forno da calce. Se, per contro, la temperatura raggiunge più alto grado, la calce trovasi nella pasta in forma di silicato, ed è in tal forma appunto che la calce permette nelle paste di porcellana dura e di porcellana tenera francese. In tal caso essa diviene notevolmente insensibile ai acidi diluiti e comunicare a la pasta la loro trasparenza caratteristica. La calce contenuta nelle porcellane dure non oltrepassa il limite di 0,06, ma può elevarsi a 0,16 nelle porcellane tenere artificiali in questo ultimo la calce è un elemento indispensabile e non può essere sostituita dagli alcali nella pasta di porcellana dura. La calce contenuta nelle maioliche può arrivare fino al limite 21 o 22. Per le maioliche da stufe o fornelletti si preferisce come convenientissimo la proporzione di 0,16 a 0,15 di calce in tal caso questa sembra influire moltissimo nella resistenza alla frattura dei quadrelli e alla buona conservazione dell'intonaco o smalto opaco a base di stagno.

Sferite — Alcune terraglie di grès, soprattutto i grès delle fabbricazioni inglesi, contengono fino a

loro componenti il solfato di barite. L'acido solforico si separerebbe in tal caso l'acido carbonico, a meno che la cottura non fosse fatta a troppo parco calore. Conviene però coprire i materiali in un stanzione sovrapposto di solfato di barite allo stato di solfuro.

Magnesia — Già fu detto che la magnesia è sostituita di sostituire non vantaggiosa una porzione di allumina, ed abbiamo citato in appoggio a buona quantità di prodotti del Lago a fabbrica di Vinovo, nella provincia sola pure. Tuttavia d'altronde in questi tutte le paste ceramiche qualche millesima parte di magnesia proveniente dalle materie argillose e sabbiose che entrano nella loro composizione. Noi abbiamo trovato 0,01 di magnesia in una buona terra refrattaria per terraglie di grès della provincia di Mondovì, e 0,15 nella rinomata ma dimenticata argilla di Bonco nel Biellese.

Potassa e soda — Ad ugual titolo della magnesia, gli ossidi alcalini trovansi quasi sempre fra gli elementi costitutivi delle argille ceramiche. La maggior parte ne contiene alcune millesime, i quali non tralasciano di esercitare la loro influenza sulle qualità della pasta. Come il calore dei forni di porcellana, le paste assumono quella frattura lucente, quella tessitura compatta che il solo ossido di ferro non potrebbe sempre dare. Per le temperature poco elevate l'influenza di tali elementi è per verità nulla, perocchè, dovendo da principio fondersi o mancare, il loro punto di fusione è assai elevato, e non possono agire quali fondenti se tal punto non si raggiunge.

Se i corpi alcalini, che si introducono insieme colle argille nelle paste delle stoviglie comuni, dei laterizi e delle maioliche sono in proporzioni minime e sono impurissimi, gli stessi elementi introdotti nelle paste di porcellana possono dar luogo, per contro, ad un vero e tutto opposto, gli alcali devono in tal caso comunicare alla pasta la sua trasparenza caratteristica, traendo loro questo in ciò dal concorso della calce. La pasta di porcellana dura di Limoges di Sèvres, di Berlino e della Cina non contengono infatti, che in caso introdotta accidentalmente nei materiali impiegati, gli alcali possono e sono arrivare in volta come nelle porcellane di Sèvres, fino a 0,06 e 0,07 secondo il grado di calore che può raggiungere il forno in cui si opera.

Le antiche paste tenere di Sèvres contenevano, secondo la loro fusibilità, da 0,065 a 0,074 di ossidi alcalini.

Acido carbonico — Se il calore di cottura non è sufficientemente elevato da decomporre tutto il carbonato di calce, una parte di questo si trova allo stato di carbonato, un altra parte allo stato di silicato di calce. Allorquando si tratta con acqua pura la pasta di tali vasellami, si può eliminare ancora quella parte di calce la quale trovasi fuori di combinazione e che evidentemente si trovava allo stato di calce caustica, sotto l'influenza dell'aria questa calce si prende il suo acido carbonico per trasformarsi in carbonato con aumento di volume. Tal circostanza può favorire la deterioramento del prodotto, è d'uopo pertanto introdurre la calce resa libera in combinazione coll'acido silicico spingendo convenientemente il calore. Tali inconvenienti aggiunti a quelli che risultano dalla porosità, devono riconoscersi nei laterizi nonostante in cui la cottura, come sovente avviene, non è sufficiente o quanto meno non omogenea per tutta la carica del forno.

Acido solforico — Abbiamo detto che quest'acido non poteva trovarsi che nelle paste cotte a bassa temperatura, ed in un stanzione sondante, può provenire o dal solfato di calce o dal solfato di barite. La esperienza prova che nulla si rinviene nelle paste di porcellana dura, le quali contengono sovente nella loro composizione quantità anche rilevanti di gesso.

Acido fosforico — Ma l'acido fosforico esiste in quantità grandissima nelle paste di porcellana tenera a fuoco inferiore nelle quali introducesi come già abbiamo altrove detto loro quantità di fosfato di calce dalle ossa. Non conosciamo finora alcun analisi di pasta cotta, la quale fosse in una maniera certa la proporzione massima di acido fosforico che sia contenuto nelle paste inglesi. Non si trova oltre a 0,02 a 0,03 di questo acido nella pasta da bottoni feldspatici, nel e quale è per noi che siano introdotte il fosfato di calce (Salvetat).

Paste crude — Le considerazioni che abbiamo esposte relativamente alla composizione delle paste ceramiche *cotte* e impedisono di distinguere, fra gli elementi che le compongono, i materiali essenziali dagli accessori. Non considerando siccome essenziali che la calce e l'allumina, sarebbe formarsi una idea inesatta sulla base capace delle porcellane dure e tenere le quali ritraggono da altri elementi, come dagli ossidi alcalini e terrosi, il loro carattere essenziale, e neppure potremmo rendersi ragione della fabbricazione delle maioliche comuni, le quali per essere delle qualità desiderate è d'uopo che le loro paste siano colorate.

Diversa è però la cosa per le paste *crude*, nelle quali non possiamo considerare siccome accessorie tutte i principi minerali estranei al silicato d'allumina, cioè gli alcali, le terre alcaline e terrose e gli ossidi metallici. Ma non dobbiamo però in questo secondo caso portare la nostra attenzione sopra un materiale di cui non ci siamo quasi per nulla occupati trattando dei vasellami ceramici cotti, ma che esercita invece un ufficio si può dire essenziale nelle paste crude: intendiamo parlare dell'acqua.

Acqua — L'acqua, che si colora durante la sua combinazione col silicato d'allumina, può non esistere nella pasta cotta, sempre quando però il co-

fuori del forno ma stanno superiore a 150 gradi almeno. Alcune vasellame possono ancora resistere all'incirca 0,10, ma questi sono appena rotti, e forse anche furono semplicemente sottoposti all'ebollizione esterna.

L'acqua sviluppa la plasticità nelle argille: ma siffatta plasticità, che dal punto di vista generale è previsa e rende economica la fabbricazione della maggior parte delle stoviglie e d'altri prodotti ceramici, non deve ritenersi indispensabile che allorquando si fingono le paste con mezzi meccanici: in certe determinate condizioni di fabbricazione l'acqua può non essere assolutamente necessaria, prova ne sia il metodo di modellamento meccanico colla pasta polverulenta. D'altronde è noto come si possa comunicare alle paste ceramiche una plasticità tutta artificiale, come si usa per le porcellane tenere e per le paste dei bottoni, le quali quando prive affatto di plasticità, si rendono parzialmente plastiche mediante materie mucilaginose, olio, latte, colla, sapone, ecc.

Importanza industriale della ceramica

Argomenti di economia politica dimostrano che l'industria della ceramica è fra le principali industrie economiche. Uno sguardo alla interna vita famigliare basta per dimostrarci la convenienza e l'utilità di quel vasellame svariatissimo di forme e di applicazioni, che adorna la nostra mensa e che è adatto a tutti i bisogni, a tutti gli usi della vita.

Ma non è ciò solo che rende la ceramica un'industria assolutamente economica. La rendono tale, in ispecie, i fattori medesimi che la compongono: le mani d'opera, tutta del paese, le materie prime di cui pure il paese va fornito e che non sarebbe altrimenti utilizzabile senza la ceramica. Sta in ciò il merito di quest'arte, che ha creato un immenso valore, prestandosi di così tutti affatto gratuiti, per cui si può creare un'immensa ricchezza reale da una ricchezza puramente potenziale, quali sono le argille plastiche, che ovunque, si può dire, si trovano alla superficie del globo.

L'alto grado d'importanza morale e materiale, con cui oggi si tratta la ceramica, appare dalla mano d'opera che essa impiega e che impiegherà sempre, essendo codesta un ramo d'industria nel quale meno che in ogni altra potranno intervenire le forze meccaniche a sostituire l'abilità e l'intelligenza dell'operaio operaio. Quanti, occupato in un lavoro a lui noto e famigliare, trova un'onesta sussistenza, senza sforzarsi fatiche e senza alcun pregiudizio per la sua salute, e procedendo nella produzione trovano l'intelligenza vapidi esercitata, e poi ultimo ravvisano la stretta collaborazione coll'operaio l'artista, lo scultore, l'incisore, il pittore, il chimico, lo scienziato assistere e dirigere al complesso fabbricazione.

L'igiene pubblica ha poi, per più d'un titolo, debito di riconoscenza all'industria ceramica. Anzitutto perchè impiega un personale assai numeroso, il quale non troverebbe in altre industrie, come in questa, una maniera conveniente e comoda con un lavoro sempre sicuro di trovare remunerazione sicuro. Tal circostanza, che a primo tratto potrebbe per avventura sembrar del tutto secondaria, contribuisce grandemente al miglior ben essere materiale della classe operaia in generale. D'altra parte è merito principale della ceramica se da due o tre decenni circa si decise a bando a quel vasellame cattivo, formato di piombo, stagno e di altri metalli, e per interiore pieno anche di legno, tutti materiali più o meno nocivi alla salute e poco capaci, quanto meno, di nettezza, sostituendovi prodotti più salubri indubbiamente e più netti. Tutto ciò è provato dal fatto dell'aumento generale di consumo di ogni genere di stoviglie, le quali, se fragili e quando più presto soggette a cader fuori d'uso, offrono però sempre maggior tornaconto per la modicità del prezzo.

Così è riconosciuta l'utilità morale, economica ed igienica di tale industria: è pure meraviglioso l'aiuto che essa presta alle scienze e specialmente alla fisica ed alla chimica ed alle loro applicazioni industriali.

Le considerazioni che abbiamo sovra esposte furono quelle che spinsero sempre ed in ogni luogo i governi a tutelare il benefica industria. Da secoli vediamo ogni importante Stato d'Europa avere una fabbrica nazionale dotata dal governo, nota a tutti è quella di Sèvres, reputata centro di perfezionamento ceramico. La Prussia, la Sassonia, la Baviera, l'Austria, la Russia, il Belgio, l'Olanda, la Spagna e così via, posseggono stabilimenti di ceramica corretti dal governo con capitali italiani. L'Inghilterra poi li protegge tutti, ed i lordi come i borghesi fanno a gara di dare ampiezza con ricompense onorifiche agli stabilimenti che mostrano lodi per perfezionamento lavoro e buona costruzione.

L'Italia contava essa pure un giorno varie di questi stabilimenti governativi.

Nel principio di questo secolo il governo di Piemonte dava al distinto Giovanetti la direzione di una fabbrica reale di ceramica a Vinovo.

A Napoli l'opificio di Capo di Monte, essa pure sorretto dal governo, produceva opere notevoli per buon gusto e per corretta esecuzione.

In Toscana fin dal principio del secolo XVII fondavasi a Firenze una fabbrica di stoviglie sotto gli auspici del granduca Francesco I.

Nel 1735 poi veniva fondata a Doccia, presso Firenze, dal marchese Carlo Ginori, la manifattura che porta anche oggidì il nome di codesta nobile famiglia, così essa è contemporanea alla fabbrica imperiale di Sèvres. Dal governo della Toscana ebbe fino

al 1818, sotto il titolo di sussidio e d'incoraggiamento, la prerogativa di essere l'unica fabbrica di stoviglie e porcellane nello Stato. Essa è la sola produzione di manifatture scelte tanto in oggetti di uso comune, quanto in vasi ornamentali d'ogni sorta, dipinti e decorati, i quali furono ad ogni mostra industriale giudicati degni di ammirazione, riconoscendosi belle imitazioni di Lozi dalla Robbia, pregevoli copie di bellissimi lavori di Benvenuto Cellini e di Capo di Monte.

Nella fabbricazione poi delle porcellane ha la manifattura Ginori raggiunto un grado meritato per una maggiore perfezione nei lavori artistici. Essa fornisce pure una produzione importante in oggetti di maggior consumo.

Dimenticati erano quasi totalmente in Italia e, perchè dimenticati politicamente, non agivano di comune accordo pel vantaggio dell'arte, ma tale esempio ministrano, se non altro, di quale importanza ogni governo giudicava essere l'industria ceramica (G. Richard, *Sulle condizioni dell'industria ceramica*).

Abbandonata ora ovunque all'iniziativa privata, l'industria ceramica in Italia continua ad occupare un posto distinto, quantunque la produzione sia tuttora troppo limitata in rapporto ai bisogni della consumazione e vi si veggia in generale difetto di spirito per ciò che spetta ai miglioramenti.

Oltre a quella del marchese Ginori già menzionata, rinomatissime è la fabbrica di maiolica fina e di porcellana del signor Richard a Milano, dove più di 300 operai vi sono di continuo occupati. Se ne contano non poche nel Veneto, nel Trevigiano e nelle altre provincie venete, e meritano particolar cenno quelle esistenti presso Albissola (Liguria), ad Ascoli nel Piceno, a Bologna, Brescia, Cagliari, Cassano d'Adda, Castellamonte nel Canavese, Castelli, Faenza, Firenze, Imperia, Iesi, Lavezzo, Lodi, Messina, Milano, Mondovì, Napoli, Pesaro, Perugia, Pesaro, Pisa, Roma, Salerno, Sassuolo Modenese, Savona, Savere, in Terra di Lavoro, ecc. ecc. L'Italia, per conseguenza, potrebbe supperire a tutti i suoi bisogni, tanto per l'abbondanza delle materie prime, che per la varietà dei prodotti e il numero copioso degli opifici che vi danno opera.

In particolare devesi far menzione della già rinomata officina di Gubbio, per la perfetta riproduzione dei cangianti, inventati dal maestro Giorgio Andreoli, il cui segreto erasi per lungo tempo smarrito, di Pesaro e Faenza, per la riuscita pregevole di lustri metallici e pitturati, quella di Forlì, per la speciale fabbricazione de' pentolari e testi per cuocere focaccie di fermentone, fatti con argilla magnesiana e contenenti sono bene in bocchi congegnamenti di temperatura, quelle delle provincie napoletane, per lateriti e quadrelli invetriciati per pavimenti, i quali, dipinti a pennello con variatissimi di colori, e coperti di uno smalto assai forte, godono, per precisione e buon gusto di disegni, di un primato incontrastabile; non che quelle d'Ischia e di Sicilia, ove inventarsi le terre cotte nei due stranieri e fecondi vasi pentagonali ed ognor, avendo nell'isola stessa le materie prime adatte a tal genere di fabbricazione (vedi Gesso, Maiolica, Porcellana, Refrattari materiali, Terra cotta, Decorazione ceramica).

CERANCEFALOTO (*chim. gen.*). Vedi Cefaloto.

CERANTICO ACIDO (*chim. gen.*) — Braconnot trovò questo acido nella sostanza combustibile di una antica lampada probabilmente del quarto secolo. Trattando la materia con alcole bollente di 36° B., si decolorò in parte e per raffreddamento depose dei fiocchi bianchi di una sostanza fusibile a 64°, che forse era cerina, il liquido alcoolico da cui si separarono i fiocchi conteneva dissolta una seconda sostanza, la quale cristallizzò dopo l'evaporazione in forma di una massa bianca, dura e fragile, fondentesi a 54°. Se detto liquore si sperimentava con carta di tornasole, l'arrossava, e se evaporava lentamente deponeva dei cristalli granulari. Da questo che Braconnot diede il nome di acido ceratico. La parte insolubile nell'alcole conteneva di margarina.

CERASINA (*chim. gen.*). Vedi Gomme.

CERASITE (*sin. Cheruvite, Mendipite*) (*chim. min.*) — Cloroborato di piombo, nel quale sono mescolati in equilibrio molecolare 39,02 di cloruro di piombo e 60,18 di ossido dello stesso metallo, per 100 parti, secondo Berzelius. Cristallizza nel sistema trimetrico. Durezza = 2,5 — 3. Peso specifico = 7,1 — 7,4. Il tubo chiuso decrepita ed imperlisce; fonde facilmente al cannello, riducendosi in piombo metallico, e svolgendo vapori acidi che depongono sul carbone di sostegno un sublimato bianco-giallo. Si scioglie nell'acido nitrico.

Rarissimo questo minerale, si trovò prima a Mendip-Hills (Scozia), poi a Tarnowitz nella Slesia ed a Bleiberg nella Westfalia.

CERASO (**LAURO**) (*chim. gen.*). Vedi Lauro ceraso.

CERASO (**ACQUA DI LAURO**) (*farm.*) — L'acqua distillata o idrolato di lauro ceraso si ottiene nel modo seguente:

Foglie recenti di lauro ceraso	parti 10
Acqua . .	» 40

Si tagliuzzano le foglie, si lasciano per alcune ore in maceration nel lambicco chiuso e molto col refrigerante, quindi si distilla fino ad ottenere 15 parti di prodotto. Da questo si separa l'emulsina, e si conserva l'idrolato in recipienti ben chiusi, difesi dalla luce e in un locale fresco.

Quest'idrolato si può considerare come una soluzione di essenza di lauro ceraso e di acido idrocia-

sico, la quantità di questo varia da 0,065 a 0,070 per 100. Siccome la quantità del glucoside contenuto nelle foglie del lauro ceraso, e che forniscono l'essenza e l'acido idrocianico, è maggiore in foglie e in agosto, così questa è l'epoca più conveniente per preparare l'idrolato. Alcuni consigliano di distillare le foglie a vapore dopo averle fatte macerare con poca acqua, e l'esperienza mostra che così si ottiene un prodotto migliore. Per agevolare la conservazione giova ancora aggiungere una goccia di acido solforico ogni due litri circa di idrolato, per tal guisa l'acido idrocianico concentrato acquista una stabilità maggiore, non convertendosi più, nell'andare del tempo, in formiato d'ammonio. Per avere un acqua più limpida giova filtrarla dopo la distillazione attraverso un doppio foglio di carta bagnata prima con acqua distillata, così si separa tutto l'olio essenziale sospeso.

Questo medicamento è incompatibile cogli alcali e con composti di mercurio.

Altra volta si poteva ridistillare più volte il primo prodotto sopra nuove quantità di foglie di lauro ceraso, e si otteneva così l'*acqua di lauro ceraso* medesimo, la quale era più ricca di acido idrocianico che non il primo prodotto. Ma essendosi osservato che così si otteneva un acqua di composizione di rado costante, e talvolta anche pericolosa per la sua attività troppo grande, la coobazione dell'acqua era è tenuta in disuso.

Per dosare l'acido cianidrico in questo idrolato si può far uso di una soluzione titolata di nitrato d'argento o, meglio, del metodo di Buignet, cioè di una soluzione titolata di solfato di rame (23 gr. 09 di solfato cristallizzato per 1 litro d'acqua), versata in un determinato peso di idrolato, al quale prima fu aggiunto un grande eccesso d'ammoniaca, finchè si produca il colorimetrico azzurro dovuto alla formazione del composto rame-ammoniacale. Ogni decima di centimetro cubo della soluzione rimasta corrisponde ad un milligr. di acido idrocianico.

L'acqua di lauro ceraso si distingue da quella di mandorle amare, perchè mentre tutte e due quando acque si colorano in giallo con aggiunta di alcune gocce di soluzione di cloruro d'oro, la seconda dopo sette o otto ore perde questo colore, mentre 20 gocce di acqua di lauro ceraso formano con ammoniaca e 3 gocce di solfato di rame, infine alcune gocce di una soluzione di solfoterturato di rame sulfocianato tolto l'acqua di lauro ceraso, mentre nell'altra producono solo un precipitato di globuli bianchi e il liquido sopranatante diviene limpido. L'una e l'altro idrolato poi si sulfocianano coll'ammoniaca, tosto o dopo alcuni minuti, per la formazione di sulfocianammonio. Questo fenomeno non si produce in una soluzione di acido cianidrico.

CERASOLENE (*chim. tecn.*). — Olio minerale che si estrae in America dalla distillazione del carbon fossile, e di cui s'ignorano perciò la composizione e le proprietà.

CERATOFILLINA (*chim. gen.*). — Principio immediato che Hesse ritrovò dalla pianta ceratophyllum, lichene che si rinvenne copioso nelle bottiglie (bottiglie alte). Per ottenerlo si lava il lichene con acqua fredda, e poi si fa macerare per 15 giorni nell'acqua di calce limpida. Trascorso il tempo indicato e versando acido cloridrico nel liquido, questo fornisce un precipitato gelatinoso, bianco, che si lava con acqua fredda, si pone a seccare all'aria, e poi si tratta con alcool di 75° c. Se ne ha un residuo pastoso, di colore verde sporco, che si mescola con soluzione calda e concentrata di carbonato di soda, da cui per raffreddamento si depone la ceratofillina, che si purifica facendola sciogliere nell'alcool debole e bollente, d'onde cristallizza, e mescolandola col carbone animale.

È in piccoli bianchi, più solubili nell'acqua calda che nella fredda, solubili meglio nell'alcool, nell'etere, nella benzina alcalina, nell'acqua di calce. La soluzione alcalina forma col cloruro di ferro un colore purpureo, col ipoclorito di calce, un colore rosso, che scomparisce cedendo col cloruro, non precipita col cloruro di piombo nè col nitrato d'argento.

Ha sapore acre e pungente, si fonde a 157°, ma non torna a rimanere che a 180° solidificata e si sublima facilmente in aghi.

Si scioglie negli acidi cloridrico e solforico, e nell'alcool e acido, e incarbonisce.

CERAUNI (*chim. gen. e tecn.*). Vedi nell'*Appendice*.

CERAUNIA (*chim. gen.*). — Sostanza neutra, che ha molta somiglianza colla destrina e che fu scoperta da Hugo-Bucardo nella crusca di frumento. È contenuta nell'epidermo e in certe membrane del seme contenute dal di fuori, e possiede il potere di convertire l'amido in destrina, zucchero ed acido lattico.

Il pane bruno che si fa con farina contenente tritello maggiore è medicamento fermentativo, per la ceraunia che contiene, la quale può convertire la colla d'amido nella sua liquido scorrevole, idratabile e fa digerire da 40 a 50° coll'infusione di crusca.

Per preparare la ceraunia si prende della crusca, si macera per 6 ore con alcool diluito, allora di separarla la sciolta e la destrina si spremono il residuo, si ripete il trattamento alcoolico ancora per tre volte, allora di ritorno sarà che sia tolto tutto ciò che vi è di solubile nel detto liquido. Ripigliando una acqua la crusca estratta per tal modo, la ceraunina, che era rimasta inalterata e indisciolta, passa nell'acqua, e la soluzione acquosa posta a evaporare a 40° la ceraunina con aspetto di una sostanza albuminoide col amorfa, facilmente solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, nell'etere e negli alcali. Scal-

[illegible] gradatamente [illegible] a 75° [illegible] la soluzione [illegible] si precipitano in fiocchi, [illegible] [illegible] si produce effetto di acqua. Gli alcali non si precipitano, ma impediscono che operi la trasformazione dell'acido.

Quando la cerebrina è coagulata non si rideciolge negli acidi e negli alcali, ma possiede tuttavia il potere di trasformare l'acido [illegible] lentamente. Differisce dalla albumina in ciò che la sua facoltà trasformatrice non va oltre i 70°, mentre la albumina la conserva fino verso i 80°, ed ordinariamente mangiano [illegible] per altri riguardi.

Hoppe Meyer osservò essendo che la albumina di uovo [illegible] la cerebrina, ed in ispecie il protagonina, hanno il potere di convertire l'acido [illegible] fino verso i 100°, ed oltrepassa più oltre della albumina corrente.

CEREBRICO ACIDO (chem. pat.) — È un acido grasso che Fremy sembra trovato nel cervello e che la pensa [illegible] da Liebreich e Müller. Per prepararlo si [illegible] il cervello in forma [illegible] si tratta replicatamente [illegible] con alcool affine di [illegible] [illegible] si digerisce dapprima con etere freddo, indi con etere [illegible] si [illegible] il liquido per recuperare l'etere, e si digerisce il residuo [illegible] con una [illegible] di etere. L'acido cerebrico precipita in stato di sale sodico, ed [illegible] combinato col [illegible] di calce, ed [illegible] con acido [illegible] in stato puro e di sale calcico o sodico [illegible] del cervello. A parecchie [illegible] si deve digerire coll'alcool [illegible] bollente, [illegible] [illegible] che rimangono [illegible] [illegible] [illegible]

dell'acqua in gran copia il liquido si scolora e depone una materia gallognola, fioccosa e tenace.

Scaldata ad 80° la cerebrina si decompone colorandosi di bruno.

Müller analizzandola vi riscontrò 68,45 di carbonio, 11,20 d idrogeno, 4,54 di azoto, 15,66 di ossigeno, da cui desunse la formola empirica $C^{17}H^{33}AzO^{3}$.

È molto probabile che la cerebrina di Gobley e di Müller e il cerebrato di Couerbe e l acido cerebrico di Fremy e Bibra contengano, come loro costituenti essenziali, quella stessa sostanza la quale fu trovata nel cerencefalato e nello stearocerato.

La cerebrina fu pure preparata da Otto, il quale stemperò cervelle di bue nell'acqua, spremette in panaccino, aggiunse al liquido un eccesso di acetato di piombo, dopo 12 ore filtrò per setaceo e fece bollire. Per l'ebollizione si produsse un precipitato che raccolse ed esaurì con alcole concentrato e bollente. La soluzione alcoolica nel raffreddare diede una posatura che fu esaurita con etere, ridisciolta nell alcole assoluto caldo, a cui aggiunse acqua di baryte. Tolto il precipitato emplastico a cui diede nascimento la baryte, il liquido nel raffreddare depose la cerebrina in forma di una massa trasparente, la quale, disseccata sull'acido solforico tra 50 e 70° e sottoposta all'analisi, fornì 67,2 per 100 di carbonio e 11,1 di idrogeno.

La cerebrina di Otto scaldata a 130° con acqua in canne chiuse si trasforma in una massa somigliante alla colla, che è solubile nell'alcole assoluto. Bianca, polverosa, di tatto untuoso, solubilissima a freddo nell'alcole, nell'etere, nell'essenza di trementina; a caldo negli olii grassi, nel *cloroformio*, nella glicerina e nella benzina. Si fonde a 150° decomponendosi e producendo un corpo giallo bruno che si gonfia nell'acqua. È neutra, solubile in viola nell'acido solforico e solubile nell acido nitrico. In soluzione alcoolica è precipitata in giallo dall'acido picrico, ed in bianco dal nitrato d'argento, dall acetato di piombo e dal cloruro di zinco. Vista col microscopio ha l'aspetto delle more rigonfiate dall'acqua.

CEREBROLO ed **AGENTE-CEREBROLO** (*chim. gen.*). — Sostanza oleosa e rancida che Couerbe avrebbe estratta dal cervello, e sarebbe insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere. Frémy suppone che risulti da una mescolanza di oleina, di acido oleofosforico, di cerebrina e di acido cerebrico.

CEREBRO-SPINALE LIQUIDO (*chim. gen.*). — Un liquido sieroso è contenuto nelle cavità subaracnoidali e forma come un ambiente intorno al cervello ed al midollo spinale. Appartiene alla classe dei trasudamenti sierosi ed è generalmente conosciuto per la tenue quantità di costituenti solidi contenutivi, in ispecie di sostanze organiche. Tali costituenti consistono di albumina, di materia grassa in piccolissima quantità, di materia estrattiva e dei sali inorganici che appartengono al siero del sangue; oltre ai quali contiene una sostanza capace di ridurre i sali di rame, ma diversa dal glucose, perchè non soggiace a fermentazione alcoolica.

Hoppe osservò che la detta sostanza è solubile nell'acqua e nell'alcole assoluto, non cristallizza nè da sola, nè combinata col cloruro di sodio, non è precipitabile dall'acetato neutro e basico di piombo, ma soltanto dal basico unito con ammoniaca. Si decompone putrefacendosi.

Hoppe e Schwaberg analizzarono il liquido cerebro spinale ottenuto per via di puntura della *spina bifida* e dell'*hydrocephalus internus*, e n'ebbero i seguenti risultati:

	Spina bifida		Hydrocephalus	
	1ª puntura	2ª puntura	1ª puntura	2ª puntura
Acqua	989,33	989,80	979,01	989,53
Materia solida	10,67	10,20	20,99	10,47
	100,00	100,00	100,00	100,00
Componenti della materia solida				
Albumina	0,25	0,55	11,79	0,70
Materia estrattiva	2,30	2,00	1,32	1,57
Sali solubili	7,67	7,20	7,54	7,67
Sali insolubili	0,45	0,45	0,35	0,53

Il liquido della *spina bifida* era fortemente alcalino ed affatto trasparente, quello della prima puntura possedeva potere riducente sull'ossido di rame, quello della seconda no. Nei liquidi dell'idrocefalo il secondo possedeva similmente il potere riduttivo. La copia notevole di albumina trovata nel primo liquido idrocefalico proveniva da un processo d'infiammazione dei vasi d onde trasuda.

CEREBROTO (*chim. gen.*) — Fu detto anche *cera del cervello* e *mielocera*. Sostanza contenente del solfo e del fosforo, che Couerbe avrebbe ottenuto coll'etere dalla posatura che si separa dagli estratti al-

cefici ed esteri del cervello, mentre la colesterina si estraggie, il cerebrato rimarrebbe indisciolto. Fremy opina che non sia sostanza speciale, ritenendo un miscuglio di acido cerebrico con tenue quantità di cerebrato di potassa e di albumina del cervello.

CEREOLITI (*farm.*) — Si chiamano con questo nome oppure con quello di *oleocerolati* (*cérats* in Francia) i medicamenti di uso esterno, di consistenza molle, dei quali la cera e l'olio di olive o di mandorle sono i principali componenti, ai medesimi si aggiungono talvolta spermaceti, acque odorose, estratti, polveri, sostanze saline. Perciò sono affatto analoghi agli unguenti e alle pomate, anzi talvolta nel linguaggio comune si chiamano anche con tali nomi. Per lo più sono di colore bianco, e in tal caso si ha cura di ottenerli il più candidi che è possibile. A questo fine si sciolgono con molta cura gl'ingredienti, si mescolano coll'aiuto del riscaldamento a bagno maria, e si dibattono fortemente finchè siano raffreddati; le polveri, i sali e gli estratti si mescolano dopo e a poco a poco, soli o stemperati nell'acqua.

I cereoliti sono facilmente alterabili e a poco a poco arrancidiscono, acquistando un odore forte, un colore giallicco e proprietà irritanti. Perciò il loro uso va sempre più diminuendo, e con ragione si sostituiscono con grasso suino depurato e recente, oppure con glicerina o glicerolei, ed è tanto più ragionevole questa sostituzione, in quanto che l'ufficio principale di tutti questi medicamenti è di difendere le parti dal contatto dell'aria.

Il più antico e il più usato ancora al presente è l'*oleocerolato di Galeno*, ossia *unguento refrigerante*, eccone la formola:

Olio di olive o di mandorle dolci . .	parti 4
Cera bianca	» 1
Acqua distillata di rose	» 3

Si fa fondere la cera nell'olio a mite calore, si cola per tela e si agita fino a raffreddamento quasi completo, quindi si unisce l'acqua di rose agitando lungo tempo.

Il cereolito semplice si prepara secondo Iniesto una parte di cera con 3 parti d'olio, col mezzo della fusione e successiva agitazione a freddo.

Il cereolito cosmetico (*cold-cream*, ingl.) si prepara nel seguente modo:

Olio di mandorle dolci	p. 2,15
Spermaceti	» 60
Cera bianca	» 30
Acqua di rose.	» 60
Essenza di rose e altre essenze. .	» 0,20
Tintura di benzoino	» 15

Si opera come per ottenere il cereolito di Galeno. Nell'antica farmacia gli oleocerolati si preparavano colla cera gialla e si ottenevano prodotti più ossi e conservarsi a lungo senza invecchiarsi, ma ora si preferisce prepararne quantità più piccole per ogni volta e si fa uso di cera bianca, per avere un prodotto di più bella apparenza. Per questi ultimi scopi anzi alcuni aggiungono potassa o soda al cereolito, altri poi sostituiscono totalmente o in parte la cera coll'acido stearico, detto improprietà stearina nel commercio. Queste due modificazioni sono vere frodi, perchè diminuiscono la bontà del medicamento e possono anche convertirlo in una sostanza irritante.

Si riconosce la presenza della soda o della potassa bruciando il cereolito, gli alcali rimarranno nelle ceneri, oppure si può far bollire con acqua un poco del medesimo; filtrando dopo raffreddamento si avrà un liquido dotato dei caratteri delle soluzioni di sapone, il quale perciò darà un precipitato bianco coi sali di calce e di magnesia, il cereolito puro invece non è solubile nell'acqua.

L'acido stearico si riconosce per la sua solubilità alle carte reattive e per la proprietà di colorarsi in verde intenso a contatto di una soluzione, ancorchè assai debole, di solfato di rame. Questa reazione è molto distinta se si produce a caldo, dopo aver fatto liquefare l'oleocerolato.

CERFOGLIO (*chim. agron.*). — È un genere di piante appartenente alla pentandria monoginia del Linneo ed alla famiglia delle ombrellifere, avente le foglie alterne, e due o tre volte alate, ed un odore forte più o meno grato. Varie sono le specie di cerfogli, ma quella che attrae sopra le altre l'attenzione degli agronomi è il cerfoglio bulboso (*chaerophyllum bulbosum*), che porta radice bernaali bulbose, steli ramosi, pochissimi di bianco, gonfiati verso i loro nodi, e rivestiti alla loro base; le foglie tre volte pinnate, a divisioni acute, poste al disotto; i fiori bianchi ed i frutti striati.

La radice di questa pianta è nutriente e di sapore zuccherino, ed è una delle più ricche di materie alimentari che crescono sotto il nostro clima.

La composizione immediata di essa fu studiata dal Payen, confrontandola con quella della patata, come fece per il colari tuberoso; fu trovata così

	Composizione immediata della patata	Composizione immediata della radice di cerfoglio bulboso
Acqua	74,00	63,618
Fecola, destrina, ecc.	20,20	28,634
Zucchero di canna .	»	1,200
Albumina	2,50	2,800
Grasso	0,10	0,348
Cellulosa	1,04	2,100
Sali.	1,56	1,500
	100,00	100,000

Mettendo a confronto fra loro queste cifre date dall'analisi, si riconosce che la quantità totale di sostanze secche è maggiore nella radice di cerfoglio di quello che sia nella patata, ed inoltre che le sostanze nutrienti vi si riscontrano in quantità più abbondanti, nelle proporzioni seguenti:

Amido e congeneri nel cerfoglio stanno	30 nella patata	20.
Materie azotate	2,6 »	2,5
Grasso	0,348 »	0,100

Da queste si vede che le radici di cerfoglio bulboso offrono delle qualità alimentari più grandi ancora che non si supporrebbe se si tenesse in conto la proporzione di materia secca in confronto con quella che contiene la patata.

Nelle radici di cerfoglio bulboso le cellule che contengono i granuli di amido sono disposte in serie più o meno lunghe, irradianti dal centro alla circonferenza, e la grossezza dei grani di fecola si fa sempre più piccola di mano in mano che si departe dal nucleo centrale.

Non tutte però le radici del cerfoglio sono egualmente nutrienti: quelle che le sono di più, messe nell'acqua satura di sal di cucina, vanno al fondo, mentre le meno nutritive galleggiano sul liquido. Infatti il diligentissimo Payen, esaminando la sostanza secca che era nelle diverse radici che galleggiavano ed andavano al fondo, trovò in esse le seguenti variazioni:

	Sostanza secca	Acqua
Radice più leggera	36,96	63,04
» meno leggera	41,45	58,55
» un poco più pesante	42,72	57,28
» pesantissima	44,84	55,16

Lo stesso metodo dovrebbesi seguire nel fare la scelta delle semente, migliorando così gradatamente le facoltà nutrienti di questa radice. Infatti coloro che hanno fatto una buona scelta di semente, coltivando il cerfoglio con molta cura, giunsero a migliorarne il prodotto in quantità e qualità. Così il Vivet ottenne delle radici che nella loro costituzione immediata contenevano le seguenti sostanze:

Acqua	60,50
Materia secca	39,50

E quest'ultima era così composta:

Fecola, destrina e materie amidacee	28,10
Zucchero cristallizzabile	5,11
Albumina ed altre sostanze azotate	2,60
Cellulosa	1,40
Pectina, pectosa, acido pectico	0,70
Sostanze grasse	0,35
Materie minerali	1,24

La qualità delle materie minerali che domanda e vuole per la propria costituzione il cerfoglio bulboso ci sarebbe ignota. Almeno, per quanto è noto alla scrivente, finora non se ne conosce la composizione. Tuttavia un tentativo di coltivazione del cerfoglio bulboso fu eseguito in un quadratello dell'Orto agrario addetto all'Istituto tecnico di Mantova, e da esso si poterono conseguire dei bulbi piccoli e malsani, che son mangiati in gran parte dagli insetti devastatori, e soprattutto dai grillotalpe, che sembra abbiano una predilezione per questa radice, forse pel sapore zuccherino che possiede. In questo tentativo si trovò che le piante, quantunque diligentemente lavate con acqua distillata, onde esportarne la terra tratta meccanicamente aderente con se medesime, lasciarono solamente 1,04 per 100 di cenere, la quale era composta nel modo seguente per dieci parti:

Potassa	3,0
Soda	tracce
Magnesia	0,6
Calce	0,9
Acido fosforico	1,5
— solforico	1,0
— silicico	0,6
Cloro	0,4
	10,0

Da ciò si vede che nella sua coltivazione il cerfoglio bulboso esige di materie minerali quanto domanda la patata, e forse di più, giacchè la rendita della prima pianta è inferiore d'alquanto a quella della patata stessa.

CERILICO ALCOLE (*Cerotina*, *Alcole cerotico*, *Idrato di ceryle*), $C^{27}H^{56}O = C^{27}H^{55},OH$ (Brodie, 1848) (*chim. gen.*). — L'alcole cerilico, detto anche alcole cerotico, perchè corrispondente all'acido cerotico, si ricava dalla cera della Cina, ossia dal cerotato di ceryle.

Si prepara facendo fondere con potassa la cera cinese, e perchè abbia luogo la completa saponificazione si opera entro un vaso di ghisa esposto a calore moderato. La massa fusa si tratta con acqua, che si converte in un solito latticcinio di cerotato alcalino, in cui sta sospeso l'alcole cerilico; ma precipitando il liquido con cloruro di bario, si depone l'alcole insieme col cerotato di bario. Il precipitato asciutto si esaurisce con alcole, etere, o con olio di nafta, che disciolgono solamente l'alcole cerilico. In seguito a ripetute cristallizzazioni si ottiene un prodotto veramente puro.

L'alcole cerilico ha l'aspetto della cera; fonde a 79°, si scioglie nell'etere e nell'alcole assoluto. Scaldato con un misto di potassa e calce, perde idrogeno, che si svolge allo stato gazoso, e si trasforma in acido cerotico:

$$\underbrace{C^{27}H^{56}.OH}_{\text{alcole cerilico}} + BO.K = \underbrace{(C^{27}H^{53}O^{2})K}_{\text{cerotato di potassio}} + 4H.$$

L'alcole cerilico può distillarsi a temperatura elevata mentre una parte di esso soltanto inalterata, un'altra parte si scompone in cerotone ed acqua. Dall'acido solforico concentrato esso viene trasformato in solfato di ceryle; il cloro agisce sopra di esso come sopra l'alcole etilico, dando origine ad una sostanza trasparente, giallognola, somigliante ad una gomma-resina, che si cristallizza colla stregamento, alla quale Brodie assegnò il nome di *clorocerotalio*, perchè sta all'alcole cerilico come il cloralio all'alcole etilico. Sembra frattanto che il cloro cominci da far perdere 2 atomi d'idrogeno all'alcole cerilico, convertendolo in aldeide, la quale subirebbe poi la sostituzione del cloro all'idrogeno. Il *clorocerotalio* analizzato da Brodie doveva essere una mescolanza di diversi prodotti di sostituzione, perchè la sua composizione centesimale non si accordava che con la formula $C^{27}H^{50}.Cl^{3}.O$, che è inammissibile.

Solfato di ceryle $(C^{27}H^{54}O)^{2}.SO^{3}$ (Brodie, 1848). — Per ottenere questo composto conviene far digerire per qualche ora dell'acido solforico in discreto eccesso con alcole cerilico molto diviso, quale si ottiene facendolo cristallizzare nell'etere; poi bisogna aggiungere acqua fredda, gettare tutto sopra un filtro, e lavare fino a che non si è asportato tutto l'acido solforico libero, ciò che si riconosce anche dal liquido, che a questo punto passa torbidiccio. La materia lavata si asciuga nel vuoto, e si fa in ultimo cristallizzare coll'etere.

Il solfato di ceryle si scioglie nell'acqua, massime se è unito anche con una piccolissima quantità di alcole; dalla sua soluzione, evaporata a bassa temperatura, si ottiene in forma di cera molle.

CERINA (*chim. gen.*). *Vedi* SUCCINO.

CERINA (sin. *Allanite*, *Ortite*, *Bucklandite*, *Tautolite*, *Lorlarite*, *Bagrationite*, *Xanthorite*, *Erdmannite*, ecc.) (*chim. min.*). — Monoclina. Isomorfa coll'epidote, di cui mantiene il tipo di composizione. È necessario pertanto avvertire che nella serie delle sostanze minerali denominate *allanite* e *cerine* stanno varietà molto distinte, perchè alcune cristallizzate regolarmente sono birifrangenti o biassi, altre, abbenchè talvolta poliedriche, pure sono monorifrangenti e sembrano, come il vetro, perfettamente amorfe, alcune resistono all'azione degli acidi, altre ne sono attaccate completamente. In generale le allaniti hanno color nero, ed oltre i componenti essenziali silice, ossido di ferro e calce, presentano notevoli quantità di ossido di cerio con i metalli che seco lo accompagnarvisi.

Le cerine birifrangenti, isomorfe coll'epidote, hanno i seguenti caratteri: durezza = 5...6; peso specifico = 3,77...3,80. In tubo chiuso svolgono un poco di umidità. Fondono al cannello con ribollimento in smalto nero, magnetico. La cerina, inattaccabile dall'acido cloridrico avanti la calcinazione, facilmente si attacca dopo di questa. Alcune varietà depongono silice a fiocchetti e gelatinosa.

I. *Varietà di Bastnäs*, an. di Hisinger; II. *Stessa varietà*, an. di Scheerer.

	I	II
SiO^{2}	30,17	22,06
$Al^{2}O^{3}$	11,31	6,49
FeO	20,72	—
$Fe^{2}O^{3}$	—	25,26
CeO	22,19	23,80
(LaD)O		2,45
CaO	9,12	8,08
MgO	0,87	1,16
$H^{2}O$	—	0,60
	100,38	99,90

Le cerine monorifrangenti offrono qualche volta dei cristalli che ricordano quelli dell'epidote. Hanno frattura concoidale, sono fragili. Durezza = 5...6; peso specifico = 3,63...3,82. Svolgono pure una traccia di umidità nel tubo chiuso. Le varietà di Irkutsk fondono al cannello senza rigonfiare, mentre quelle di Groenlandia e di Arendrome in Norvegia rigonfiano assai e si trasformano in massa porosa, grigia, fusibile in smalto nero, magnetico. In generale sono attaccabili dagli acidi.

I. *Varietà di Snarum*, II. *Varietà di Fille Fjeld*; III. *Varietà di Bygdin Vand*, an. tutte di Scheerer.

	I.	II.	III.
SiO^{2}	34,88	34,93	34,92
$Al^{2}O^{3}$	15,95	14,26	15,20
FeO	15,35	14,90	14,98
MnO	—	0,85	1,27
CeO	13,73	21,43	13,34
(LaD)O	7,80		5,80
YO	—	1,91	—
CaO	11,50	10,42	11,96
MgO	0,66	0,86	0,93
$H^{2}O$	—	0,52	0,51
	99,87	100,06	99,61

La cerina, allanite, ecc. e le loro varietà si trovano in piccole masse nelle roccie feldispatiche cristalline, e talvolta nelle vene metallifere della Svezia, della Norvegia e della Groenlandia ed a Monroe nella Nuova York.

Le ortiti dipendono dalle allaniti per varie ragioni di analogia, sono isomorfe con esse, alcune offrendo poi la doppia rifrazione, essendo altre monorifrangenti. Contengono inoltre una proporzione di acqua

e di sostanze volatili che può giungere da 2 a 17 per 100. Al cannello e con i reattivi si comportano similmente alle cerite ed allanite.

I. *Cerinite* di Monk, an. di Hermann; II. *Ortite* di Hitterdal an. di Schuster; III. *Xenotimite* di Stockholm, an. di Berlin; IV. *Pseudotite* di Fahlun, an. di Berzelius.

	I.	II.	III.	IV.
SiO^2	34,47	32,77	27,59	10,43
Al^2O^3	14,38	14,32	16,14	3,50
Fe^2O^3	8,24	—	—	—
FeO	7,67	14,76	16,01	6,08
MnO	—	1,12	1,55	1,32
CaO	14,79	17,70	11,76	13,98
$(LaD)^2O$	7,66	9,31		
YO	—	0,35	2,12	4,87
CuO	10,90	11,18	2,98	1,64
MgO	1,08	0,50	4,94	—
KO	—	0,26	H^2O 11,46	26,50
CO^2	—	—	6,71	31,41
Perdita	1,56	2,51	—	—
	100,03	98,78	100,55	100,00

Di questi minerali con sì complicata composizione si hanno molte altre analisi più o meno divergenti da quelle riportate, le quali sembrano tuttavia più atte a dare idee dei rapporti non meglio corpi componenti. La cerite stessa pure come la cerina nelle vene granitiche cristalline, nelle sienite e negli gneiss, ma è monstrano in molti luoghi, perchè può definire l'isola Hunk negli Urali, nella Groenlandia, nella Norvegia e nella Svezia, nel Baden, nella Pensilvania, nel Canadà, ecc. si trovarono queste specie, i cui cristalli sono tuttavia di assai rarità.

CERINNA (chim. min.). — Cerato di sopraossido cerico, che fu trovato nella lignite di Gerstewitz, presso Merseburg, la quale ne forni il 18 per 100. Wackenroder, che l'analizzò, vi rinvenne di carbonio 76,7 a 78,1, d'idrogeno 11,1 a 12,3. A la temperatura comune è di consistenza plastica, fonde a 100° c., mostrasi lievemente solubile nell'alcole; non è sopraffacibile, distillandola fornisce un corpo cristallino.

CERIO (chim. gen.). — Metallo il cui ossido fu scoperto nel 1803 contemporaneamente da Hisinger e Berzelius a Stoccolma e da Klaproth a Berlino. I due chimici credono dedurre il nome di ossido di cerio al nuovo composto e di cerite al minerale da cui lo estrassero (vedi CERITE), chiamando cerio il radicale metallico in onore del pianeta Cerere. Ha per simbolo Ce, il suo peso atomico fu calcolato in 92.

L'ossido di cerio, quale fu trovato nel 1803, si considerò come sostanza omogenea fino al 1839, allorchè Mosander si accorse che risultava dalla mescolanza di tre ossidi metallici diversi, di quello del cerio cioè, e degli ossidi di lantano e di didimio. È manifesto adunque che tutto quello che fu pubblicato sull'ossido di cerio avanti il 1839 deve riferirsi ad un prodotto impuro, e lo stesso può replicarsi per certe altre indagini, i cui autori avevano rifiutato di riconoscere l'esistenza del lantano.

Stato naturale. — Il cerio è raro in natura, e fino ad ora non fu trovato che specialmente nella Scandinavia e nei monti Urali. I minerali in cui si rinviene sono la fluocerina e la bastnesina, in cui è combinato col fluore, la cerite, la cerina, l'ortite, l'allanite e la gadolinite, che sono silicati di esso; l'euxenite, l'aeschynite, la fergusonite, il pyrochlore, l'euchroite, la polymignite, la tritite, in cui è combinato con acidi metallici, il cerasite, il monazite, il cerite, la monazite e la crypholite, in cui è combinato coll'acido fosforico. Fra i minerali che abbiamo indicato come più abbondanti l'ortite di Hitterdal e la cerite di Bastnaes, e questa è particolarmente adoperata per estrarre il cerio.

Estrazione. — Per estrarre gli ossidi misti del cerio, del lantano e del didimio si preferisce la cerite, che si fa pulverizzare finamente e si fa bollire per alcune ore con acido cloridrico concentrato, affine di sciogliere gli ossidi metallici, accompagnati da silice. Si filtra la soluzione e si satura con leve eccesso di ammoniaca per cui sono precipitati gli ossidi metallici, meno la calce. Si rimescoglie il precipitato nell'acido cloridrico e si aggiunge dell'acido ossalico in eccesso. Si forma un nuovo precipitato e scolorito e successivamente rosso, dapprima amorfo, ma che in breve diviene cristallino, il quale consta degli ossalati di cerio, di lantano e di didimio. Si lava, si secca e si calcina, e per tal modo si ne ha una polvere di color rosso bruno risultante dagli ossidi dei tre metalli nominati.

Marignac insegnò a procedere per altra maniera: si prende la cerite polverizzata e si impasta con acido solforico entro capsule di porcellana, si scalda, con che succede una reazione, per cui una parte dell'acido solforico passa in vapore, mentre il minerale rimane in istato di una polvere bianca e secca. Si versa in crogiuolo di terra, che si scalda per lungo tempo ad un grado di calore che non deve giungere al rosso, ma pure deve essere bastevole per dissipare l'eccedenza dell'acido solforico. Si ripiglia la polvere raffreddata e si stempera nell'acqua, aggiungendovela a poco per volta ed agitando di continuo, ad onione che l'acqua non si scaldi e la polvere non si agglomeri. Così facendo si sciolgono i solfati e rimane indisciolta della silice colorata in rosso dall'ossido di ferro. Si filtra e si fa bollire il liquido, con che precipita la maggior parte dei solfati di cerio, lantano e didimio in istato di quasi purezza. Ad averli meglio purificati, si secca a 200° e si fanno

mangiare a poco a poco, e sempre agitando, nella minore quantità possibile di acqua, che si tiene fredda verso i 5°. Si filtra di nuovo e si fa bollire il liquido. Allora precipitano tre solfati. Siccome nell'acqua madre resta una tenue quantità dei tre solfati, ad estrarli la si aggiungerà del solfato potassico, con che precipita il doppio solfato di cerio e potassio, che è quasi insolubile nell'acqua.

Quando si abbiano i tre solfati puri si faranno ridisciogliere e si verserà dell'ossalato di ammoniaca nella soluzione, che precipiteranno gli ossalati, che si calcineranno, come fu detto pel processo precedente.

Affine di separare l'ossido di cerio dagli altri due ossidi che l'accompagnano, si fanno sciogliere i tre ossidi nell'acido nitrico, si evapora la soluzione a secco e si calcina il residuo, il quale si ripiglia con acido nitrico molto diluito (1 parte su peso di acido e 30 di acqua) che ne discioglie gli ossidi di lantano e di didimio. Dopo la prima digestione se ne fa seguire una seconda con acido nitrico molto diluito, che porta via le ultime tracce del lantano e del didimio e scioglie una tenue quantità di cerio. Perchè il processo riesca a bene, fa d'uopo che non vi sia eccesso dell'acido solforico. È difficile che si riesca ad avere dell'ossido di cerio puro da questa prima operazione; anzi conviene che si faccia ridisciogliere nell'acido solforico, si riprecipiti coll'ossalato d'ammoniaca, si calcini e si tratti coll'acido nitrico diluito. Il prodotto deve essere di un colore giallo pallido, qualora siasi nel bruno rosaceo, si dovrebbe ripetere per una terza volta con acido solforico e replicare l'intero processo fino ad ottenerlo con quei caratteri che dimostrano che furono separati per intero il lantano e il didimio.

Mosander consigliò di mescolare con acido cloridrico concentrato i tre ossidi idratati ed acidi puri, precipitare la soluzione con potassa caustica, la sovrasaturare con gorgogliare una corrente di cloro nel liquido alcalino contenente i tre ossidi in stato di sospensione. Si deve agitare di continuo fino a che l'ossido e il liquido siano saturi di cloro. Il cerio si trasforma in ossido intermedio ed insolubile, mentre per una parte si scioglie in stato di cloruro insieme col didimio e col lantano. Si lo digerisce per 24 ore nell'acqua di cloro l'ossido intermedio di cerio, indi si ripetono i lavacri finchè siano tolti tutti i sali solubili.

Altro processo per la separazione del cerio dagli altri due metalli consiste nel trattare coll'acido solforico gli ossidi misti derivanti dalla calcinazione degli ossalati, con che l'ossido di cerio si trasforma in una massa gialla di solfato cerico-cerioso. Si ripiglia questa sale, che si tratta con acido solforico e con acido nitrico in grande eccesso, allora si dissolve. Il liquido saturato è di un colore giallo rossiccio intenso, si decanta, si diluisce con acqua in abbondanza, con che il solfato cerico-cerioso precipita in forma di una polvere gialla insolubile nell'acqua, che si deve lavare ripetutamente. Si fa poscia bollire con acqua, con acido solforico e con acido cloridrico fino a che rimanga incolorito. Ad ogni modo, ovvero se si digerisce a caldo dapprima con acido solforico e poscia con acido cloridrico, finchè rimanga incoloro, il solfato cerico-cerioso si trasforma in solfato cerioso che poi si evapora.

Bunsen e Holzmann procedettero in altra maniera, cioè separarono gli ossidi dei tre ossidi misti con un poco di carbonato di magnesia e ossidarono la mescolanza al rosso ciliegia, finchè i sali ammoniacali rimasero distrutti. Il residuo della calcinazione deve essere disciolto con acido nitrico e riscaldato a ebollizione, tenendolo al fuoco finchè l'acido libero sia concentrato quasi del tutto, si lasciò i nitrati misti dei diversi ossidi in stato cristallino di un giallo sporco e quello del cromato di potassa. Si lasciò sciogliere detti nitrati nell'acqua fredda, poi si versò la soluzione nell'acqua calda contenente un poco di acido solforico, che precipitò il cerio in stato di solfato cerico-cerioso, mentre gli altri ossidi rimangono nel liquido.

Cambessedes modificò il processo descritto con sostituire i nitrati misti, in luogo di calcinarli, da 300 a 350°. Si deve agitare di continuo, ed una lievissima deflagrazione nella propria acqua di cristallizzazione, indi svolgono dei vapori nitrosi. Allorquando appare dell'ossido bruno nel fondo della capsula, si toglie dal fuoco, si lascia raffreddare, si ripiglia con acqua calda in capia, e indi con acqua acidulata nell'acido nitrico. Si forma del nitrato basico cerico-cerioso, che si depone e si purifica per decantazione. L'ossido si può ottenere con facilità dall'ossido di cerio puro.

Wetzel fa bollire i tre ossidi misti per più ore, in una soluzione concentrata di cloruro di ammonio. Gli ossidi di lantano e di didimo si sciolgono facendo sprigionare dell'ammoniaca, mentre il sesquiossido di cerio rimane indisciolto ed in stato di purezza. Si ripiglia su filtro e si lava con soluzione di sale ammoniaco, finchè operando con acqua pura, il precipitato tende ad attaccarsi i pori della carta.

Ottenuto che si abbia l'ossido di cerio separato dal lantano e dal didimo, fa d'uopo che si estragga il metallo libero, al quale effetto Mosander operò come segue. Prese del solfato di cerio, lo collocò entro bolle di vetro e vi fece passare una corrente di gas cloro puro e secco, scaldando, e quando il cerio fu trasformato in cloruro anidro, vi diresse del potassio in vapore finchè vide che venne assorbito. Trattò il residuo con alcool raffreddato a 0° e ne ebbe una massa polverosa, di un colore di mosciolitto puro, e che acquistò lo splendore metallico e una tinta grigia per l'azione del brunitoio. Il cerio così pre-

perato non era puro, poichè conteneva dell'ossicloruro e rimaneva sensibilmente nell'aria umida, nella soda e nell'acqua. Scaldando del formiato o dell'ossalato di cerio fuori del contatto dell'aria, se ne ha una polvere nera combustibile, non attaccabile dagli acidi e che è un bicarburo di cerio.

Wöhler riduce col mezzo del sodio i cloruri metalli derivanti dalla fusione della cerite col cloruro di potassio, in tal caso il metallo apparve in granelli forniti di splendore metallico, di colore medio tra quelli del piombo e del ferro, malleabile, tenace e della densità di 5,5. Esposto all'aria si offuscava ed ossidava alla superficie, decomponeva debolmente l'acqua a 100°, scioglievasi rapidamente negli acidi diluti, svolgendo dell'idrogeno e producendo dei sali cerosi. Scaldandone un granello si rosso debole, si accendeva e si trasformava in ossido bruno, ma scaldando con rapidità, avveniva uno scoppio con produzione di luce viva. Il cerio di Wöhler conteneva del lantano e del didimio, e forse anche del potassio e del sodio.

Da questo esponemmo è adunque manifesto che non conosciamo il cerio in istato puro, fuso ed agglomerato, per cui rimane ancora da trovare il metodo per ottenerlo in condizione metallica.

Rispetto alle sue qualità chimiche, lo collocavamo nel gruppo del lantano, del didimio, dell'itrio, del terbio e dell'erbio, sebbene si accosti all'altro gruppo a cui appartengono il ferro, il manganese ed il cromo.

CERIO (COMBINAZIONI DEL) **COI METALLOIDI** (chim. gen.). — I composti che si ottengono tra il cerio e l'ossigeno sono descritti altrove (vedi Cerio, ossidi del), circa a quelli del cerio cogli altri metalloidi, diremo al presente.

Protocloruro di cerio o cloruro cerioso, $CeCl^3$ — Il cerio metallico, posto in atmosfera di cloro ed operando a caldo, s'accende vivamente e produce del protocloruro $CeCl^3$, ma, per prepararlo puro, si fa passare una corrente di gas cloro puro e secco sul protosolfuro di cerio a caldo, e ingenera del cloruro di solfo che volatilizza, mentre rimane fuso il protocloruro di cerio coll'aspetto di una massa bianca, porosa, fusibile e fissa.

Si può anche preparare sciogliendo del carbonato di protossido di cerio nell'acido cloridrico, aggiungendovi del cloruro di ammonio in grande abbondanza, evaporando a secco, calcinando il residuo in corrente di gas acido cloridrico secco, finchè il sale ammonico sia stato vaporizzato completamente. Con questo processo importa che si eviti al possibile l'intervento dell'aria, poichè il prodotto conterrebbe dell'ossicloruro.

Il protocloruro di cerio idratato si ottiene in prismi esagonali e di quattro facce, quando si scioglie del carbonato cerroso nell'acido cloridrico e si concentra fino a consistenza di sciroppo. Lange l'ottenne cristallizzato secondo la formula $CeCl^3 + 4^1/_2H^2O$, facendo digerire dell'ossido cerroso-cerico in una mescolanza di acido cloridrico e di acido ferrocianidrico.

Il protocloruro di cerio anidro e idratato è solubilissimo nell'acqua, dà soluzione scolorita ma che ingialliscono all'aria, perchè assorbe ossigeno, come fa il protocloruro idratato e cristallizzato. I cristalli di questo sono deliquescenti e solubili nell'alcole, a cui trasmandono la proprietà di ardere con fiamma verde e smortellante.

Ossicloruro di cerio, $CeO.CeCl^3$ (?). — Si forma allorchè si espongono al calore i cristalli del protocloruro idratato. Si sprigionano vapori d'acqua ed acido cloridrico, ed il residuo consta di ossicloruro basico, quasi insolubile negli acidi, che è intaccato dalla potassa per fusione, e ingrigisce nell'aria umida perchè si corrosonda.

Cloruro di cerio e di ora, o cloroaurato di cerio, $3CeCl^3,Au^2Cl^6,20H^2O$ — Si prepara mescolando in soluzioni concentrate i due cloruri e ponendoli per alcuni giorni sotto campana in cui è contenuto del cloruro di calcio. Il liquido nel concentrarsi deposita cristalli che appartengono probabilmente al prisma rombodale obliquo (Lange), di colore giallo, trasparenti, deliquescenti, fusibili nelle loro acque di cristallizzazione al disotto di 100°, solubili nell'alcole assoluto, e che sfioriscono quando si tengono in campana con idrato di potassio.

Cloruro di cerio e di platino, o cloroplatinato di cerio, $3CeCl^3,PtCl^4,24H^2O$ — Mescolando i due cloruri in soluzione e evaporando si ottiene in cristalli aranciati, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole, insolubili nell'etere, deliquescenti nell'aria umida, fusibili al calore del bagno maria. Quando si abbia il doppio cloruro in soluzione alcoolica e si concentri col cloruro di calcio, si ha cristallizzato in bei prismi rettangolari.

Cloruro di cerio e di mercurio o clorumercurato di cerio, $CeCl^3,3HgCl,8H^2O$? — Damourff, mescolando una soluzione mista di sublimato corrosivo e di protocloruro di cerio, l'ottenne in cubi incolori, trasparenti e non deliquescenti.

Cloruro di cerio e iodure di zinco, o cloroioduro di cerio e di zinco — Hulzmann preparò questo composto mescolando soluzioni concentrate di cloruro di cerio e d'iodure di zinco e tenendo il liquido sulla calce viva e sul cloruro di calcio, entro campana. A poco a poco divenne come uno sciroppo vischioso, che depose dei cristalli, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole e decomponibili dal calore.

Cloruro cerroso-cerico. — Si forma collo sciogliere a freddo l'idrato cerroso-cerico nell'acido cloridrico. Ne ne ha una soluzione di colore giallo rosseggiante, che per incalzamento si abbandona di tinta, e perdendo del cloro, tanto che acquista una composizione più

prossima al protocloruro, quando può si scalda. È riducibile dall'alcole in protocloruro.

Protobromuro di cerio. — Non è conosciuto in istato anidro e si ottiene in massa cristallina e deliquescente allorchè si concentra a bagnomaria una soluzione di idrato di ossido cerroso fatta nell'acido bromidrico. Scaldando in recipiente chiuso si fonde inalterato, ma quando si scalda in contatto dell'aria sprigiona vapori di bromo e di acido bromidrico e forma un residuo di sesquibromuro.

Protoioduro di cerio, CeI^2. — Facendo discogliere l'ossido cerroso-cerico dissecato nell'acido iodidrico avviene sprigionamento di iodio; ma facendo arrivare una corrente d'idrogeno solforato nella soluzione, per convertire l'iodio libero in acido iodidrico e evaporando in atmosfera di detto idrogeno solforato, si ha un liquido sciropposo, il quale, messo compagnia con acido solforico, dopone col tempo dei cristalli aghiformi ed incolori che sono deliquescenti all'aria e formano un liquido bruno.

Fluoruri di cerio. — Mosander preparò il *protofluoruro* CeF^2 con aggiungere un fluoruro alcalino ad un sale di protossido di cerio. È un precipitato bianco pulverulento, insolubile nell'acqua, poco solubile negli acidi, riducibile parzialmente al calor rosso da una corrente di gas idrogeno secco o dai vapori del potassio.

Il fluoruro cerroso-cerico che alcuni credono sia il sesquifluoruro Ce^2F^6 si prepara come il precedente, ed è una polvere gialla, insolubile nell'acqua. Si riscontra nativo nella *fluocerite* in prismi di 6 facce, di color giallo, o bianco-ceruleo con color rosso di mattone. Nell'albite di Fumbo presso Fahlun nella Svezia si riscontra il fluoruro Ce^2F^6 e il sesquifluoruro Ce^2F^6, $2LaF^3$. L'*atmocerite* è un fluoruro di ittrio, di calcio e di cerio, più raro che non siano i minerali precedenti. Altri minerali contenenti del fluoruro di cerio devono eziandio trovarsi in altri luoghi della Svezia.

Solfuri di cerio. — Il *protosolfuro* CeS lo preparò da Mosander con scaldare a rosso il carbonato di cerio in una corrente di vapore di solfuro di carbonio, ed anche facendo fondere al calore candente del solfuro di potassio in grande eccesso con ossido di cerio. Usando del primo processo si ha un solfuro poroso leggiero e rosso come il minio, col secondo, e dopo avere lavata la massa, si hanno piccolissime pagliuole gialle, splendenti, trasparenti come quelle dell'oro musivo. Ambedue i detti solfuri non subiscono alterazione ad all'aria ed coll'acqua, sono facilmente solubili negli acidi, sprigionando dell'acido solfidrico senza posatura di zolfo. Il *sesquisolfuro di cerio* non è noto in istato libero, ma vuolsi che si trovi in combinazione con altri solfuri metallici.

Ossisolfuro di cerio. — Risulta dalla calcinazione del carbonato di protossido di cerio, o misto col solfo, ad in corrente di acido solfidrico. Comunemente contiene una tenue quantità di sottosolfato cerroso. È una polvere verdognola che gli acidi decompongono con sviluppo di acido solfidrico e posatura di solfo.

Seleniuro di cerio. — Quando si calcina al calore rosso ed in corrente d'idrogeno il selenato cerroso, rimane una polvere rosso-bruna che è di protoseleniuro di cerio. Non è decomposto dall'acqua, si discioglie negli acidi con sviluppo di acido selenidrico, esposto all'aria spande l'odore del detto acido selenidrico.

Quando si versa un seleniuro alcalino in un sale cerroso si ha un precipitato rosso pallido che si suppone un protoseleniuro di cerio idratato.

Fosfuro di cerio. — Mosander crede che si formi dall'ossido cerroso cerico al calore rosso-bianco, ed attraversato da una corrente d'idrogeno fosforato. Altri opinano che non esista, od almeno non si conosca.

Carburo di cerio. — La calcinazione dell'ossido di cerio misto con olio, ed in recipiente chiuso, fornisce una polvere nera di carburo di cerio, che, estratta dal recipiente quando è calda ancora, si accende e brucia senza fiamma.

Il formiato e l'oxalato di cerio, decomposti entro storta di porcellana, o piuttosto entro canna di vetro, percorsa da un effluvio d'idrogeno puro e secco, danno una polvere di colore nero bigio, che si accende e brucia come l'esca quando si getta calda sopra un foglio di carta, o qualsivoglia altro corpo cattivo conduttore del calorico. Se lasciasi raffreddare nel recipiente in cui fu prodotta e non si estragga, non soffre più alterazione dall'aria, e può tenersi in vaso aperto senza che muti. Trattata coll'acido cloridrico diluito sprigiona bolle assai grosse, ed a termine di due o tre giorni, mentre nel liquido si contiene del protocloruro di cerio, si ha un residuo oppiano, nero e denso, che intaccasi appena gli acidi concentrati e caldi. È un composto a proporzioni definite, rappresentabile dalla formola CeC^2, e che sembra contenere un lieve eccesso di carbonio.

Gobel e Popp confusero il carburo di cerio col cerio metallico, e Mosander, che l'aveva ottenuto dalla calcinazione dell'oxalato e del tartarato, ne fece un analisi esatta. Quando si prepara col formiato, questo nel decomporsi sembra che rabbolisca come un liquido, e sfuggo dai minimi interstizi dell'apparecchio quasi in forma di vapore, ardendo come un razzo.

Seleniuro di cerio, $CeSi$. — Ullik, l'estimo della mescolanza del fluoruro di cerio e del fluoruro di potassio, fuse in crogiuolo di porcellana, e facendo passare per la materia liquefatta una corrente elettrica da otto coppie delle pile di Bunsen. Al polo positivo si svolse del gas, mentre al negativo si rac-

colore nero, corpo nero, mentre a gradoni di potassio. Il corpo nero [illegible] con acqua, lascia una polvere contenente 23.19 per 100 di ossido e 76.81 di cerio, numeri corrispondenti ad un equivalente di cerium dei due composti. Il cerio resta fornito dalla parte del crogiuolo, che rimane profondamente corroso.

CERIO (Leghe con [illegible]). — Non sono conosciute.

CERIO (Ossidi del [illegible]). — Si conoscono con certezza due ossidi di questo metallo in stato libero: [illegible] protossido CeO e l'ossido sesquiossido Ce^2O^3, quanto al sesquiossido ed ossido cerico CeO^2, non si ottenne fino ad ora che in combinazione con altri. Sembra ad alcuni chimici, si avrebbero anche gli ossidi Ce^3O^4, Ce^4O^7, Ce^5O^9 e [illegible] dei quali vedi nuovo conformata con nuove indagini, prima che si accetti come indubitabile.

Protossido di cerio. CeO. — Per prepararlo Hermann scaldò al rosso bianco il carbonato di protossido di cerio in corrente d'idrogeno puro e privo interamente di aria. Rammelsberg si valse a tal uopo del cloruro e bisolfato di cerio. È una polvere di un colore grigio rassomigliante, la quale, posta al fuoco, si scalda con scintillamento e si trasforma in ossido cerroso-cerico di colore giallo bianchiccio.

L'ossido di protossido di cerio si prepara con un sale cerroso [illegible] in oggi [illegible]. È un precipitato gelatinoso e bianco che assorbe rapidamente dall'aria, ossidandosi, il giallo e trasformandosi in un misto di carbonato cerroso e d'idrato di ossido cerroso-cerico. Si scioglie facilmente negli acidi solforico, cloridrico ed azotico, formando i corrispondenti sali cerrosi; si scioglie alquanto nel carbonato d'ammoniaca e per bollitura nei sali ammoniacali, estraendo l'ammoniaca dalla combinazione.

Ossido cerroso-cerico od ossido ossimetallico. Ce^3O^4. — Si prepara calcinando fortemente all'aria l'idrato di protossido o il carbonato l'ossalato o il nitrato dello stesso, od anche i sotto-solfati cerroso-cerici. Fu considerato per molto tempo come sesquiossido, ma comporta degli acidi fa ufficio di una base salificabile, sono loro si combina integralmente, e forma dei sali che talvolta sono cristallizzabili.

Lo stato puro è un corpo pesante di colore giallo cedrino a caldo e di un giallo pallidissimo a freddo, talvolta con lieve sfumatura nel rosso. Se contiene del didimio è di un rosso di mattone più o meno cupo. La polvere finissima e per bollitura non è decomposta che lentamente dagli acidi nitrico e cloridrico, purchè non si trovi in mescolanza agli ossidi di lantanio e di didimio, dacchè in allora si scioglie facilmente nell'acido cloridrico caldo, sprigionandosi del cloro; nell'acido solforico diluito di un volume d'acqua si scioglie facilmente, e molto più se a blando calore, e la soluzione è di un rosso cupo. Il cloro non si sviluppa e il gas idrogeno lo ridurrebbe in parte di protossido, e ne porterebbe eziandio secondo il D-Lafontaine, ovvero lo modificherebbe solo di colore, sostituendo al verde erba [illegible] denominazione consueta di prima, secondo il Bunsen. Calcinato nel cloruro e nel nitrato di potassio od in corrente di gas ossigeno, non passa ad un grado maggiore di ossidazione.

Può averne cristallizzato scaldando del cloruro di cerio con un poco di [illegible] per 48 ore entro tubo di porcellana e trattando poi l'acido e ridurre la materia fusa, se rimane una polvere cristallina pesante, la cui forma appartiene al sistema regolare, ed non combinazione dei cubo e dell'ottaedro. Di sua polvere è insolubile, [illegible] nell'acido cloridrico, difficilmente solubile nell'acido solforico e dalla densità di 6.94 a 15° (Nordenskiöld). La altra operazione [illegible] dell'ossido cerroso-cerico appartiene di un rosso di mattone e della densità di 6.09 a + 14.5.

L'*idrato dell'ossido cerroso-cerico* si ottiene facendo passare una corrente di cloro in una lessiva di potassa caustica, contenente dell'idrato di ossido cerroso in sospensione.

Quando è ossido appare in forma di un precipitato di un giallo chiaro, ossidandolo si converte in una massa rossa, la cui polvere è di un giallo cedrino. Si scioglie facilmente negli acidi concentrati, formando liquidi rosso-scuri di assai molto assai. La dissoluzione [illegible] sprigiona del cloro e si scolora per ebollizione. Gli acidi diluiti non lo disciolgono quando è puro, perchè lo trasformano in sottosali insolubili; ma se contenga del lantanio o del didimio, si allora si scioglie particolarmente [illegible] rosso degli altri due metalli. Bisogna osservare che allorquando si scalda con una mescolanza di cloruro di potassio e di acido cloridrico, ossido cerroso cerico si discioglie completamente con sparizione di cloro, reazione la quale, secondo il Bunsen, può giovare per determinare la composizione.

Hermann crede che ossido derivante dalla calcinazione dell'ossido cerroso fatta all'aria, e da una mescolanza di sotto-solfato cerroso cerico col carbonato di soda, sia rappresentabile dalla formola Ce^3O^4; ma il Marignac afferma che tale composizione non corrisponde alle indagini analitiche, ed aggiunge che tale ossido non abbia costante la composizione che nel maggior numero dei casi corrisponde alla formola $3CeO + 2Ce^2O^3$ (Ce^3O^4). Rammelsberg decomponendo con la potassa il solfato $3Ce^2O^3 + Ce^2(SO^4)^3$, ebbe un precipitato di un bigio rossiccio corrispondente alla formola $3CeO + Ce^2O^3$, il quale esposto all'aria, trasformavasi nell'ossido Ce^3O^4. Dalla calcinazione del nitrato cerroso formerebbesi l'ossido $3Ce^2O^3 + CeO^2$ (Ce^3O^4), che pure si produrrebbe dalla ossidazione in atmosfera d'ossigeno dell'ossido che il Rammelsberg considerò come un sesquiossido.

La Hopf prendendo che l'ossido derivante dal nitrato di cerio calcinato all'aria sia il biossido CeO^2, ed il Popp considera come biossido CeO^2, senza che ne sia prova sufficiente; idrato gialo chiaro che si forma quando si precipita un sale cerico mediante con eccesso di soda ed in soluzione bollente, aggiungendovi dell'acqua di soda in eccesso. Il Delafontaine notò giustamente che tale idrato non era puro, e conteneva del didimio, poichè calcinandolo all'aria pigliava un colore bruno cupo.

Da quanto lo esposto appare manifesto, che non si ottiene fino ad ora in stato libero che il solo protossido di cerio CeO, che il sesquiossido non si ebbe ad libero ed da esso in combinazione salina, poichè si trovò sempre unito più o meno col protossido. Il modo di operare secondo la temperatura, e l'essere in contatto o no coll'ossigeno. Le che il sesquiossido ed il protossido uniti non siano sempre nelle proporzioni di atomo ad atomo, ma ora prevalga il sesquiossido, ora il protossido secondo che avvenne o perdita od assorbimento di ossigeno.

CERIO (SALI DI) (*Cerium, per.*) — Il cerio forma due serie di sali, quella di protossido o sali cerosi, e quelli di varii ossidi intermedii o sali cerosi-cerici, dei sali di sesquiossido di cerio e sali cerici non abbiamo cognizione sicura, sebbene qualche chimico abbia affermato di averne ottenuto qualcuno, ma senza corroborare la sua affermazione con dati precisi analitici.

Circa alle qualità generali ed alle reazioni che distinguono i due generi dei sali di cerio si discorre altrove sotto CERIO (REACTIONI E DETERMINAZIONE DEI CERIO). Quanto alla preparazione e proprietà dei singoli sali, ne diremo seguendo in gran parte la descrizione che ne fece il Delafontaine, che fra tutti ne parlò con maggiore esattezza, avendo egli stesso pubblicato un lavoro accuratissimo su tali composti.

Sali di protossido di cerio o sali cerosi. — *Solfato cerosi neutro.* ($CeSO^4.2H^2O$). — Si prepara sciogliendo il carbonato cerioso nell'acido solforico, ovvero secondo il Marignac sciogliendo il solfato cerioso-cerico in acqua acidulata con acido solforico o nitrico, diluendo con acqua pura con che precipita un sotto-sale insolubile. Se si bollisce il precipitato con acqua, si leva il precipitato e si scioglie nell'acido solforico, con che forma una soluzione perfettamente incolora. Separando i liquidi si ha il solfato cerioso in ottaedri rombici incolori, i quali, secondo il Dufet contengono 3 atomi di acqua che si può espellere col mezzo del calore. Quando è anidro ha l'aspetto di una polvere bianca, che si scioglie facilmente nell'acqua fredda purchè si abbia cura di agitare senza interruzione, ma che si scalda idratandosi e si agglomera in fondo dell'acqua qualora si provvida senza agitare. Possiede sapore zucchero ed astringente, e quando si ne scalda a bollitura la soluzione concentrata fatta a freddo, depone una polvere cristallina, la cui formola è $CeSO^4.2H^2O$. Tale precipitazione avviene perchè il solfato cerioso è più solubile a freddo che a caldo.

Quando si pone il liquido a evaporazione spontanea si depongono dei piccoli ottaedri rombici e diritti, monoclini, i cui spigoli degli estremi culminanti sono di 114° 12' e di 111° 10', spesso volte modificati dalle facce di un secondo ottaedro più acuto, i cui spigoli sono di 95° 48' e di 95° 48'. Contengono 2 atomi di acqua per uno di solfato. È facile seccarli senza che si scompongano a temperatura molto al disotto del rovente, onde si possono avere di peso costante, ma spingendo il calore fino al rosso, si scompongono, ed sono più ridisciolubili dall'acqua.

Cleveriers trovò che il solfato $CeSO^4.2H^2O$ si depone a prismi esagonali terminati da piramidi esagonali e somiglia in allora al solfato di lantano, dacchè il Delafontaine osserverebbe che il solfato cerioso non domorfo.

Furono conosciuti altri gradi di idratazione del solfato cerioso, ricordiamo quelli indicati da Wolf (a pag. 182, 183), tra cui il sesquidrato $3CeSO^4 + 2H^2O$. Un altro idrato $3CeSO^4 + 5H^2O$ si depone in prismi aciculi e lucenti, e dura trasparente finchè rimane coperto dalle acque madri, posto all'aria si altera assorbendo umidità. Un altro idrato stando ad Hermann ottenuto dallo scaldamento temperato di una soluzione fredda di solfato cerioso, si depone con aspetto sciroppaccio al sesquidrato menzionato di sopra, ma diverso per composizione, avendo la formola $CeSO^4.2H^2O$. Finalmente lo stesso Hermann afferma che la soluzione saturata era formata $3CeSO^4.3H^2O$, ora $CeSO^4.2H^2O$, ora $CeSO^4.3H^2O$, ed ora un quarto idrato $3CeSO^4 + 6H^2O$, secondo condizioni ignote, perchè si pensava se fa dell'uno o dell'altro, sebbene si operi egualmente, nè si conosca il modo di ottenere più a questo che a quello. L'ultimo si ha in prismi corti, si depone o dal liquido scaldato o per lenta evaporazione, e si mantiene trasparente quando si espone all'aria. Il Delafontaine opina che non sia altro che l'idrato indicato da Marignac, ed avente la formola $CeSO^4.2H^2O$.

Quando si aggiunge potassa od ammoniaca in tenue quantità al solfato cerioso, se precipita un sottosale di composizione variabile.

Solfato cerioso potassico. — Si prepara con dei doppi solfati, quello cioè della formola $K^2SO^4.CeSO^4$, colla sciogliere del solfato di potassa in polvere entro la soluzione di un sale cerioso, quand'anche vi si contenga dell'acido libero, quando il liquido cominciò a saturarsi del solfato alcalino, comincia a deporre del doppio sale in forma di precipitato bianco e polverulento che va crescendo, e se si sospende qualche cristallo del solfato sostituito da un filo di pla-

tino alla superficie del liquido, in guisa che se dicesi nature per natura, tutto il cerio rimane precipitato in istato salino.

Un altro solfato cerroso potassico $3CeSO^4 + K^2SO^4$ precipita in polvere bianca, secondo Hermann, quando si fa mescolanza delle soluzioni concentrate di solfito potassico e di solfato cerroso, e quasi in peso uguale.

Un terzo solfato doppio fu descritto da Czudnowicz e si forma nell'aspetto di una pentatura granulosa allorchè si fa sciogliere una mezza parte di solfato di potassa nella soluzione di una parte di solfato cerroso, ed in generale 1 equivalente del primo per 3 ed anche più del secondo. Corrisponde alla formola

$$3CeSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O$$

Solfato cerroso-sodico, $3CeSO^4 + Na^2SO^4 + 2H^2O$. — È un precipitato bianco cristallino e poco solubile, che si produce allorquando si mescono i due solfati componenti, senza riguardo alle quantità rispettive, purchè il risultato non muta per quanto si variano le proporzioni. Berzelius gli attribuì la formola $2CeSO^4 + Na^2SO^4$, ma come le stesse contenevo del didimio lo preparò scaldando a bollitura le soluzioni miste dei due solfati.

Solfato cerroso-ammonico, $3CeSO^4 + (AzH^4)^2SO^4 + 7H^2O$. — Si separa dalla soluzione mista dei due solfati componenti scaldata fino a l'ebollizione. È una polvere cristallina, la quale, facendosi ridisciogliere e ricristallizzare per evaporazione spontanea, si depone in prismetti rombodali obliqui, i quali si disidratano a 150°. Czudnowicz le ottenne in polvere bianca facendo disciogliere del solfato d'ammoniaca nella soluzione di un sale cerroso.

Solfato cerroso e di talio. — Delafontaine le ebbe facendo evaporare la soluzione mista del solfato talloso. È una polvere fina, pesante, bianca, cristallina, poco solubile nell'acqua pura che non il solfato cerroso-potassico corrispondente.

Zschiesche lo preparò colle soluzioni medocremente concentrate dei due solfati, accedendo con quella di cerio, e scaldò blandamente: si separò il doppio sale in crosta cristallina. Corrispondeva alla formola $Tl^2SO^4 \cdot 3CeSO^4 + 2H^2O$, e conteneva inoltre 1 per 100 di acqua igroscopica. Le soluzioni sature a freddo dei due solfati danno una polvere cristallina della formola $Tl^2SO^4 \cdot CeSO^4 + \frac{1}{2}H^2O$.

Solfito cerroso. — Kuspert l'ottenne facendo disciogliere il carbonato cerroso nell'acido solforoso: dal liquido cristallizzò il sale in aghetti.

Ipofosfito cerroso. — Herrera lo preparò sciogliendo il carbonato cerroso nell'acido ipofosforico, lasciando indi la soluzione ad evaporare spontaneamente: si depositarono cristalli quadrangolari dell'ipofosfito, incolori ed inalterabili all'aria.

Selenito cerroso. — Il protossido di cerio forma coll'acido selenioso due sali: un selenito neutro, che è una polvere bianca ed insolubile; un biselenito, che è bianco e solubile.

Nitrato cerroso, $Ce(AzO^3)^2 + 4H^2O$. — Si prepara disciogliendo l'idrato cerroso cerroso od il carbonato cerroso nell'acido nitrico concentrato col concorso dell'alcole o di altra sostanza riduttrice. Si evapora a sciroppo il liquido risultato, il quale nel raffreddare depone una massa cristallina che perde 2 atomi di acqua a 150° e si decompone a 200°. È solubile nell'alcole. Al fuoco si converte dapprima in sottonitrato, indi in ossido cerroso-cerico. Può combinarsi con nitrati alcalini e con quelli delle terre magnesiche formando dei sali doppi.

Nitrato cerroso-potassico. — Quando si concentra a sciroppo una soluzione mista di nitrato cerroso e di nitrato potassico, e poi si mette sotto campana con acido solforico, si hanno cristalli splendenti, la cui composizione è variabile. Da un saggio risultò la formola $4KAzO^3 + 3CeAz^2O^6 + 4H^2O$.

Nitrato cerroso-ammonico,

$$AzH^4AzO^3, CeAz^2O^6, 4H^2O.$$

Hermann le ottenne colle evaporazione una soluzione mista di parti uguali del nitrato cerroso e del nitrato ammonico, tenendo blande il calore e compendo la concentrazione sotto campana con calce viva o cloruro di calcio. È cristallizzato, incoloro, solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, deliquescente nell'aria umida.

Dan Clemmer fece memoria di un nitrato cerroso-ammonico (*Ann. der Phys.*, 1856, t. xcv) il quale era cristallizzato in prismi rombodrici obliqui di 88° 50' e $ph^1 = 113°$, di cui non pubblicò la formola chimica.

Nitrato cerroso-magnesico, $CeAz^2O^6 + MgAz^2O^6 + 8H^2O$. — Si prepara colle sciogliere equivalenti uguali di ossido cerroso-cerico e di magnesia nell'acido nitrico, cui si aggiunge dell'alcole. Cristallizza in tavole romboidali, spesse bislunghe e solubilissime nell'acqua e nell'alcole, deliquescenti a poco a poco nell'aria, che scaldate perdono 3 atomi di acqua a 110° ed il rimanente a 200°, subendo nel tempo stesso la fusione. Stando al Lange, i cristalli di questo doppio nitrato sono tinti di roseo, ma l'Holzmann li descrive come incolori, e contenenti solo 6 atomi di acqua. Il colorimento osservato dal Lange fa supporre che il suo prodotto fosse impuro e contenesse del didimio.

Nitrato cerroso-manganoso. — Questo doppio nitrato ed i seguenti hanno la formola analoga a quella del nitrato cerroso-magnesico, contengono tutti 8 atomi di acqua (Lange) e sono isomorfi con esso, in quanto che cristallizzano tutti in tavole romboidali, avvertendo tuttavia che talvolta posseggono la forma emiedrica, ed hanno spesso volta tre angoli più lunghi degli altri tre, con cui alternano.

Si prepara mescolando soluzioni di nitrato manganoso e nitrato cerroso-cerico, si depone percuoto di manganese. È in grossi cristalli rossi che perdono 6 atomi di acqua a 150°, cominciando a decomporsi.

Il *nitrato cerroso-cobaltoso* si depone a poco a poco in tavole composte di un rosso granato e che deliquescono all'aria e sono prive di ossido cerico.

Il *nitrato cerroso-nicelioso* è in grossi cristalli di verde smeraldino, inalterabili all'aria.

Il *nitrato cerroso zincoso* è in tavole incolore.

Il *nitrato cerroso-ferroso* non si prepara che con somma difficoltà.

Bromato cerroso, $CeBr^2O^6 + 6H^2O$. — Prisma esagonali regolari, isomorfi col bromato di didimio, facilmente solubili nell'acqua, non efflorescenti al di sopra dell'acido solforico e che, posti al fuoco, si scompongono tranquillamente con residuo di ossido cerroso-cerico.

Iodato cerroso, $Ce^2IO^6 + H^2O$. — Si prepara aggiungendo dell'acido iodico ad una soluzione di nitrato cerroso. È una polvere bianca, non cristallina, più solubile nell'acqua calda che nella fredda, solubilissima negli acidi diluiti e concentrati, che, scaldata a 110°, perde la formola data di sopra, ed a 200° perde tutta l'acqua e lascia con ignizione un residuo di ossido cerroso-cerico puro.

Fosfato cerroso, Ce^2PhO^4 altri $Ce^2Ph^2O^7$. — È il solo fosfato di protossido di cerio che sia noto; si trova in natura tanto anidro quanto idratato, e si prepara precipitando un sale cerroso e coll'acido fosforico o con un fosfato solubile. Così ottenuto è bianco, insoluble, insolubile nell'acqua ed in un'eccedenza di acido solforico, solubile leggermente negli acidi nitrico e cloridrico.

Il fosfato nativo (*crepidite* o *fosfocerite*) contiene col cerio il lantano e il didimio che lo sostituiscono, ovvero il torio (nella *monazite* o *edwarsite*) in cambio del didimio. Il fosfato tricerroso idrato e nativo fu trovato da Carth in un minerale cristallizzato in Coromaglia, ed oltre al cerio contiene del calcio. La sua formola, secondo le analisi mutate, corrisponderebbe a $5CeO + CaO + 2Ph^2O^5 + 6H^2O$.

Arseniato cerroso. Vedi vol. 2°, pag. 524.

Carbonato cerroso, $CeCO^3,3H^2O$. — Si forma dell'idrato cerroso esposto all'aria, o meglio ad una corrente di acido carbonico, oppure precipita dalla soluzione di solfato cerroso trattata col sesquicarbonato di ammoniaca. È in forma di corpo gracoso, ed in prismetti, misto con idrato di ossido cerroso-cerico. Quando si scalda può spregnare l'acqua combinata, senza che perda dell'acido carbonico ed si sovrossidi. È insolubile nell'acqua e nei bicarbonati alcalini. Se preparasi col carbonato di soda, contiene una proporzione maggiore di idrato cerroso-cerico, come fu osservato da Czudnowicz, e dopo la precipitazione si manifesta una base efferescente.

Si ha pure il carbonato cerroso in lamincette bianche, lucenti, dolci al tatto, di splendore vitreo o madreperlaceo, solubili negli acidi senza che colorino di giallo il liquido.

Silicato cerroso. — Si riscontra in varii minerali, come nella *cerite*, nella *cerina*, nella *gadolinite*, nella *orthite* e sue varietà. La formola della *cerite* corrisponde a $2CeO + SiO^2$, ed il cerio vi è mescolato dal lantano e dal didimio.

Sali cerroso-cerrici. — Furono descritti per la più col nome di sali cerrici e di sesquiossido di cerio. Le indagini moderne dimostrarono che sogliono contenere l'ossido intermedio Ce^3O^4. Sono di poca stabilità, si scompongono facilmente, riducendosi in sali cerrici.

Solfato cerroso-cerrico. — Furono descritti da Mosander e da altri come sali del sesquiossido di cerio, finchè Marignac e Delafontaine si avvidero che contenevano un ossido intermedio che non è sempre quello della formola Ce^3O^4.

Quando si fa agire l'acido solforico in eccedenza sull'idrato cerroso-cerico e si concentra lentamente la soluzione, si depone un sale in prismetti esagonali regolari, terminati da piramidi esagonali con base, di colore arancio (Zschiesche li dice rossi e violacei), solubili nell'acqua contenente dell'acido solforico e dell'acido nitrico, decomponibili dall'acqua pura, la quale ne separa un sottosale giallo e polverosa. Ha per formola

$$Ce^3O^4,6SO^3,18H^2O = 3CeSO^4 + Ce^2S^3O^{12} + 18H^2O,$$

ovvero

$$2CeSO^4 + Ce^2S^4O^{14} + 18H^2O$$

Mosander lo considerò come un puro solfato cerrico, $Ce^2O^3,3SO^3$ $Ce^2(SO^4)^3$, e lo disse efferescente, solubile senza scomposizione in tenue quantità di acqua, ma decomponibile nel sottosale giallo quando l'acqua abbonda.

Zschiesche afferma che tanto il sale arancio e rosso quanto il giallo contengono meno sesquiossido che non sia nell'ossido di cerio (Ce^3O^4 CeO,Ce^2O^3), poichè basta il calore che si svolge nella reazione tra esso e l'acido concentrato, per espellerne una parte di ossigeno. Egli attribuisce al solfato giallo la formola $(CeO)^2(SO^3)^3 + Ce^2O^3,SO^3 + 21$ acqua, oppure $5(CeO,SO^3) + Ce^2O^3,2SO^3 + 27$ acqua.

Trattandone la soluzione con potassa, forma un precipitato grigio-rosaceo corrispondente all'ossido $Ce^3O^4 = 3CeO + Ce^2O^3$, che poi, stando all'aria, si colora di giallo e si converte nell'ossido Ce^2O^3, mentre assorbe nel tempo stesso un poco di acido carbonico.

Il sottosale di colore giallo pallido, derivante dalla

scomposizione del solfato precedente, è pochissimo solubile nell'acqua, tanto che ne ha d'uopo di 2500 parti. Ripigliandolo con acido solforico riproduce il sale primitivo. Ha per composizione

$$Ce^2S^4O^{17} + 6H^2O = 2Ce^2O^3 + 3SO^3 + 6H^2O$$

Marignac gli attribuì una formola alquanto diversa, perchè calcolò il cerio a norma di un peso atomico più alto del reale.

L'acqua madre del solfato cerroso descritto a pagina 176, lasciata a sè, depone un sale giallo, in cristalli granulosi e di forma indeterminata, scomponibili dall'acqua nel sottosale già descritto, e che hanno per formola $Ce^2S^3O^{11} + 6H^2O$.

Hermann descrisse un altro solfato di cerio basico che preparò sciogliendo nell'acido nitrico bollente la polvere bruna che rimane dalla calcinazione di un misto di ossalato cerroso coll'idrocarbonato di magnesia, scaldando la soluzione finchè l'acido nitrico libero sia espulso, trattando con 100 c. c. di acqua 100 gr. della massa cristallina che depone il liquido nel raffreddare, feltrando la soluzione formata e versandola in due litri di acqua bollente mescolata con 12 c. c. di acido solforico. Si depone un solfato cerico basico, che deve essere separato per decantazione dall'acqua madre e lavato con acqua mescolata dall'acido solforico.

Non se ne conosce la composizione.

Solfati cerroso-cerici potassici. — La soluzione dell'ossido cerroso-cerico nell'acido solforico quando sia aggiunta di solfato potassico, e messa ad evaporazione spontanea, fornisce cristalli di un bel giallo di cedro, ben definiti e splendenti, impregnati di pasta polverosa giallo-bruna e poco solubile. I cristalli appartengono al sistema prismatico obliquo, l'angolo del prisma è di 79°,51, la base produce colle facce del prisma un angolo di 96°,50, la forma abituale è di un ottaedro con base poco modificata lateralmente. Questo doppio solfato ha per formola

$$Ce^2S^4O^{16} + 4K^2SO^4 + 4H^2O = Ce^2O^3,4SO^3 + 4(KO,SO^3) + 4H^2O.$$

Calcinandolo moderatamente, perde alquanto di acqua, di ossigeno e di acido solforico, e lascia un residuo, composto di solfato potassico e di solfato cerroso.

Il precipitato giallo bruno che accompagna i cristalli cedrini non possiede una composizione costante: da un'analisi risultò secondo la formola $8CeSO^4 + Ce^2S^3O^{12} + 5K^2SO^4 + 7H^2O$.

Rammelsberg trovò che la soluzione del solfato potassico nel solfato cerroso-cerico ingenera doppi sali, complessi, gialli e polverosi, di composizione varia. L'analisi di due di tali prodotti gli fornì

$$1^\circ\ Ce^2O^3,6SO^3 + 3(K^2O,SO^3) + 6H^2O = 3CeSO^4 + Ce^2S^3O^{12} + 3K^2SO^4 + 6H^2O$$
$$2^\circ\ Ce^2O^3,6SO^3 + 6(K^2O,SO^3) + 6H^2O = 3CeSO^4 + Ce^2S^3O^{12} + 6K^2SO^4 + 6H^2O.$$

Questi sali tutti sono insolubili in acqua contenente del solfato di potassa.

Solfati cerroso cerici ammonici. — Si ha un doppio solfato, cristallizzato ed isomorfo col corrispondente solfato cerroso cerico potassico, scaldandolo in scompaso e di un residuo di ossido cerroso-cerico. Poco si conoscono i sottosali corrispondenti.

Hermann studiò i diversi solfati di cui si tenne parola, ma loro assegnò formole diversissime da quelle che loro attribuirono Marignac e Rammelsberg.

Nitrato cerroso-cerico. — L'idrato cerroso-cerico, quando sia disciolto nell'acido nitrico, ingenera un liquido di colore giallo-rosso, il quale posto ad evaporare, fornisce una massa giallo rosegna, somigliante al miele per l'aspetto, con indizi di cristallizzazione e tendenza ad assorbire l'umidità.

Evaporando detta massa fino a secchezza e poco oltre i 100°, lascia un residuo il quale si discioglie nell'acqua, formando un liquido opalino per trasparenza e giallo pallido per riflessione, che, messo di nuovo a evaporare fino a secco, dà un residuo resinoiforme di colore rosso cupo, screpolato per tutto e versi solubile per intero e non deliquescente. È un *sottonitrato*, da cui, aggiungendo dell'acido nitrico libero (ma non in proporzione troppo notevole), si ha un precipitato gelatinoso giallo pallido che nel disseccare si fa in polvere grossolana di un giallo cedrino, ed è indissolubile nell'acqua pura. Da ciò si argomenta che il sottonitrato cerroso-cerico è insolubile nell'acido nitrico diluito. Delafontaine consiglia di valersi della reazione descritta per separare il didimio dal cerio.

Il nitrato cerroso-cerico dà origine a nitrati doppi combinandosi con parecchi altri nitrati.

Nitrato cerroso-cerico potassico. — Si forma allorchè si fa una mescolanza a parti eguali di una soluzione concentrata di nitrato cerroso-cerico con una soluzione quasi satura di nitro e si colloca sotto campana con cloruro di calcio e calce viva a concentrare. Depone cristalli di colore giallo-rosso insieme con cristalli di nitro, e questi si separano e si fanno ricristallizzare gli altri. Si ha per tal modo il doppio nitrato in prismi esagonali, di colore nerastro, solubilissimi nell'acqua e deliquescenti, ha per formola

$$Ce^2Az^6O^{18} + 4KAzO^3 + 3H^2O = Ce^2O^3,4Az^2O^5 + 2KAzO^3 + 3H^2O.$$

Nitrato cerroso-cerico ammonico. — Si ottiene mescolando la soluzione del nitrato cerroso-cerico col nitrato di ammoniaca e evaporando sotto campana, come si disse del precedente. È in cristalli esagonali

e microscopici, formanti prismi a 6 faccie, uniti a gruppi nodulari di colore giallo arancione e molto deliquescenti. La loro formola è

$$Ce^2As^6O^{24} + 4[As(AsH^4)O^2] + 28H^2O.$$

Nitrato cerroso-cerico magnesico. — Si fa sciogliere nell'acido nitrico il residuo della calcinazione dell'ossalato cerroso colla magnesia bianca e si concentra il liquido a cristallizzazione. Il doppio nitrato è in romboedri di colore arancio, solubilissimi nell'acqua ed aventi per formola

$$C^2As^6O^{24} + 2MgAs^6O^6 + 16H^2O.$$

Zschiesche è d'avviso che il nitrato cerroso-cerico magnesico, di cui è detto, risulti dalla mescolanza dei sali $Ce(AsO^3)^3, Mg(AsO^3)^2 + 8H^2O$, e di nitrato cerroso-cerico, in proporzione di 80,9 del primo e 19,1 del secondo.

Nitrato cerroso-cerico zincico. — Si forma dalla mescolanza dei due nitrati, ed è di un rosso che pende al giallo. Ha per formola

$$Ce^2As^6O^{24} + 2ZnAs^6O^6 + 18H^2O.$$

Zschiesche considera questo doppio sale come analogo al sale magnesico corrispondente, per cui conterrebbe del nitrato cerroso-zincico misto con nitrato cerroso-cerico in proporzioni poco diverse che nel detto nitrato di cerio e magnesio.

Holzmann suppose di avere ottenuto il *nitrato cerroso cerico di nicelo*, che possiede la composizione dei due precedenti, tranne che contiene 24 atomi di acqua.

Zschiesche lo preparò mescolando del nitrato cerroso-cerico col nitrato di nicelo: si depone una polvere cupa (perossido di nicelo?), e il liquido feltrato, dapprima fornisce per evaporazione del nitrato cerroso-cerico basico, indi due specie di cristalli, separabili col mezzo di una nuova cristallizzazione, parte sono aghetti di un giallo verde e parte di un verde azzurro. Ambedue conterrebbero il cerio in istato di protossido, e corrisponderebbero (tranne tenui differenze nelle analisi) alla formola

$$Ce(AsO^3)^2, Ni(AsO^3)^2 + 8H^2O.$$

Il nitrato cerroso-cerico e di nicelo, quale Holzmann credette avere ottenuto, non esisterebbe realmente.

Carbonato cerroso-cerico. — Hisinger lo descrisse come un precipitato rosso, di un bianco meno puro e più pesante che non sia il carbonato cerroso.

Solfiti cerroso-cerici. — Stando a Berzelius, il sale neutro è una polvere gialla, la quale calcinata fornisce un residuo di ossido, il sale acido o basale rimane in forma di una vernice gialla, allorchè se ne evapora la soluzione, e perde dell'acqua allorchè si scalda, diventando opaco, bianco e cristallino.

CERIO (SOLFOSALI DI) (*chim. gen.*). — I solfosali che verremo descrivendo non devono considerarsi quali composti di cerio puro, dacchè furono preparati e studiati allorchè non si era riuscito a separare totalmente dal lantano e dal didimio i sali di cerio.

Solfoarsenite cerroso. — Abbiasi o neutro o basico, ha l'aspetto di un precipitato giallo pallido che diviene scuro per la disseccazione.

Il *solfoarsenite cerroso cerico* è alquanto solubile nell'acqua.

Solfoarsenite cerroso, $2CeS + As^2S^3$. — È un precipitato di un bellissimo arancione, tanto da somigliare al cromato di piombo, e che nel disseccare si fa di tinta anche più bella, il liquido da cui si depone è colorato di giallo. Scaldandolo al rosso nascente si fonde e diviene translucido, perde poca non parte dell'acido solfoarsenioso, conservando nondimeno la liquidità e la trasparenza. Torrefacendolo all'aria, la materia fusa si trasforma facilmente in solfato.

Solfostibite tricerroso. — È una polvere gialla che si decompone a poco a poco e diventa bruna.

Solfomolibdato cerroso. — È un precipitato grigio cupo, quasi nero, che nel disseccare rimane in forma di una polvere di colore bruno cupo: il liquido da cui si depose resta incoloro.

Solfomolibdato cerroso-cerico. — È solubile nell'acqua, a cui comunica un colore arancio cupo, e d'onde l'ammoniaca fa precipitare un sale basico bruno e mucilaginoso.

Ipersolfomolibdati di cerio. — Sono rossi ed insolubili.

Solfotungstato cerroso. — È giallo e non precipita che a termine di 24 ore.

Il *solfocarbonato di cerio* non è conosciuto. Quando si versa un solfocarbonato alcalino nella soluzione di uno dei cloruri di cerio, non avviene precipitato.

CERIO (REAZIONI E DETERMINAZIONE DEI COMPOSTI DI) (*chim. anal.*). — Tutti i composti del cerio, allorquando siano fusi col borace o col sale microcosmico (fosfato di soda e ammoniaca) nella fiamma ferruminatoria esterna, danno una perla vitrea, la quale è di color rosso mentre sta calda e diviene incolora nel raffreddare. Nella fiamma interna forniscono un vetro incolore, se operasi con tenue quantità di composto di cerio, se con quantità maggiore si ha un vetro giallo.

Il cerio nei sali che ingenera produce reazioni diverse, secondo che vi si trovi in istato di protossido o di ossido cerroso cerico.

I sali di protossido sono per lo più ad insolubili o poco solubili, posseggono sapore astringente e zuccherino e punto di metallo. Quando si sciolgono formano soluzioni incolore che arrossano la tintura di tornasole, sebbene siano in istato di perfetta saturazione rispetto all'acido.

Gli alcali caustici v'inducono un precipitato bianco

e gelatinoso d'idrato, insolubile se si accelera del reattivo e che all'aria lentamente passa al giallo, e rapidamente coll'acqua di cloro e con un ipoclorito. Se alcali si adopera in lieve quantità, producono un ossisale insolubile.

L'*acido solfidrico* non v'induce precipitato.

Il *solfocianato d'ammoniaca* un precipitato dell'idrato di protossido di cerio, l'ammoniaca un ossisale.

I *carbonati alcalini* si producono un precipitato di carbonato cerioso bianco e voluminoso, lentamente solubile in un eccedenza del reattivo; altri chimici lo dicono insolubile affatto.

L'*acido ossalico* e gli *ossalati alcalini* si formano un precipitato bianco di ossalato cerioso, insolubile nell'acido ossalico, dapprima di forma gelatinosa, che dappoi assume l'aspetto cristallino, e che, calcinato all'aria lascia un residuo di colore bianco gialognolo costituito da ossido cerioso cerico.

Il *ferrocianuro di potassio* o prussiato giallo vi forma un precipitato bianco e polverosio, il *ferricianuro* o *prussiato* rosso non dà reazione.

Il *solfato di potassa* nelle soluzioni concentrate dei sali cerosi ingenera immediatamente od in breve un precipitato di solfato cerioso-potassico bianco e cristallino, sensibilmente solubile nell'acqua pura, insolubile in un eccesso del reagente. Quando le soluzioni sono diluite, il precipitato non si produce che a termine di un certo tempo. Questo carattere, unitamente colla reazione degli ossalati e con quella dell'idrato cerioso, che ingialloisce in contatto d'un ipoclorito, serve a far discernere il cerio in istato di protossido dagli altri metalli.

Sali cerioso-cerici. — I diversi ossidi cerioso-cerici sono tutti solubili nell'acido cloridrico, e le soluzioni ottenute spargionsi facilmente del cloro allorchè sono scaldate. I solfati corrispondenti possono essere disciolti in larga quantità di acqua acidulata dall'acido solforico senza che si scompongano, ma qualora si diluisca, si depongono dei sottosali, od in ispecie scaldando fino a bollizione. Le loro soluzioni, quando sono concentrate, posseggono un forte potere ossidante, tanto che trasformano gli acidi solforoso ed ossalico in solforico e carbonico, e sovrossidano il protossido di manganese ed il sesquiossido di cromo in sovrossido alcalino.

I solfati ed i nitrati dell'ossido Ce^2O^3 danno le seguenti reazioni:

Colla *potassa* o coll'*ammoniaca* un precipitato giallo.

Coi *carbonati alcalini* un precipitato bianco, lentamente solubile in un eccesso del reattivo.

Coll'*acido ossalico* un precipitato dapprima giallo e talvolta bianco, ma che in ogni caso diventa bianco completamente dopo un certo tempo.

Col *prussiato giallo* e col *prussiato rosso di potassa*, dei precipitati gialli.

Col *solfuro d'ammonio*, un precipitato gialognolo.

Coll'*acido solfidrico*, separazione di zolfo e riduzione dell'ossido cerioso-cerico a protossido.

Col *solfato di potassa*, un precipitato cristallino, insolubile e in un eccedenza del reattivo e decomponibile dall'acqua.

Determinazione del grado di ossidazione degli ossidi del cerio. — Siccome i sali di cerio contengono molte volte varii gradi di ossidazione del metallo, compresi fra i due termini estremi, il protossido cioè CeO ed il sesquiossido Ce^2O^3, perciò è d'uopo che si abbia un mezzo per conoscere quale la quantità dell'ossigeno loro appartenente, ed a ciò giova il processo indicato da Bunsen. Prendesi il sale da analizzare e si tratta coll'acido cloridrico anidramente gli ossidi di potassio. Dalla quantità d'iodo resa libera si argomenta quanto di ossigeno sia nell'ossido al di sopra della proporzione relativa al protossido CeO, poichè gli ossidi più ricchi di ossigeno che non sia il protossido, tendendo a cederne il di più comparativamente ad esso, hanno liberi due atomi di iodo per uno di ossigeno. L'iodo spregionato si determina nel liquido in cui avvenne la reazione con aggiungervi acido solforoso fino alla totale reazione.

Un altro metodo per lo stesso intento consiste nel valersi di una soluzione di protocloruro di ferro, fatta con un dato peso del metallo sciolto nell'acido cloridrico. Si versa il liquido acido nel sale di cerio, e poscia si cerca colla soluzione di permanganato di potassa quanto di ferro rimanga in istato di protocloruro, e da la proporzione di quello che fu convertito in sesquicloruro dal sale di cerio si deduce quanto di ossigeno abbia a cedere per ridurlo completamente in sale cerioso.

Dosamento del cerio. — Non è facile che si giunga ad un dosamento esatto del cerio nei composti in cui è contenuto, non di meno si può riuscire ad ottenere dati che molto si avvicinano al vero.

Se la soluzione, contenente un sale di cerio, manifesta che vi è in istato di ossido cerioso-cerico, si dovrà dapprima operarne la riduzione a protossido, valendosi dell'acido solforoso, dopo ciò si procederà a precipitarlo valendosi dell'ossalato di ammoniaca o dell'acido ossalico a caldo e con liquido diluito, purchè non sia accompagnato da qualche sale di un alcali fisso. Si forma un ossalato cerioso, insolubile nell'acqua non troppo acidulata e che può lavarsi benissimo a freddo, e poscia si calcina allino di conseguirne dell'ossido cerioso-cerico, che indi si pesa. La composizione di questi ossidi differisce di poco dalla formola Ce^2O^3, purchè abbiasi avvertito di operare in crogiuolo coperto ed a calore gagliardo, e si può presupporre che 100 parti di esso corrispondano a 90 di ossido cerioso.

Altro metodo di dosamento è quello con che si precipita il cerio in istato di carbonato cerioso, si fa

disciogliere quanto nell'acido solforico diluito, si evapora, si scalda il residuo fino al rosso recipiente, cioè fino a che sia trasformato in solfato anidro $CeSO^4$, il quale consta di 48,95 di cerio per 100, ovvero 51,48 per 100 di protossido od ossido cerroso.

Un terzo metodo è quello di precipitare l'idrato di cerio col mezzo dell'idrato di potassa in eccesso ed a caldo, di lavare accuratamente il precipitato, ossidarlo fortemente all'aria e indi entro crogiuolo chiuso.

Separazione del cerio dagli altri metalli. — Col mezzo dell'acido solfidrico che non precipita il cerio si separa da tutti i metalli che sono precipitabili in istato di solfuro, con una soluzione di solfato di potassa che lo precipita in istato di solfato cerroso potassico si separa dal manganese, dal ferro, dal cobalto, dal nicchelo, dallo zinco, dal cromo, dal vanadio e dal uranio.

Quando è associato agli ossidi dei metalli alcalini e terrosi si procede come segue: per la separazione dell'allumina si tratta con carbonato di barita, che fa precipitare l'allumina e non l'ossido di cerio, per quella del glucina si adopera il solfato di potassa, per la zirconia si rende acida la soluzione, si scalda a bollitura e si aggiunge solfato di potassa, con che la maggior parte della zirconia rimane precipitata in solo basico, mentre il cerio resta disciolto; e compiuta la precipitazione della zirconia si deve aggiungere una buona quantità d'ammoniaca, tale cioè che non tenga l'acidità al liquido. Quanto all'itria, si deve aggiungere del solfato di potassa in eccesso alla soluzione non acida; il doppio solfato d'itria e di potassa rimarrà disciolto nel solfato di potassa eccedente, mentre resterà indisciolto il solfato cerro-potassico.

Il cerio sarà separato dal magnesio col mezzo del solfato di potassa, dal bario, dallo stronzio e dal calcio, valendosi di ammoniaca in lieve eccesso, oppur meglio aggiungendo acido solforico e poscia dello alcale affine di avere il solo cerio non precipitato. Pei metalli alcalino si userà l'ossalato di ammoniaca a precipitare il cerio in istato di ossalato cerroso. Quanto al torio, la separazione succede con più difficoltà, si opera a caldo e in liquido neutro, versandovi una soluzione di iposolfito di soda che precipita la sola torina e lascia disciolto l'ossido di cerio.

Nelle operazioni descritte fu d'uopo che si facesse procedere la riduzione dell'ossido di cerio a protossido col mezzo dell'acido solforoso per ottenere risultati precisi. Per riuscire alla separazione del cerio dal lantano e dal didimio il Delafontaine opera che non si abbia mezzo analitico sufficiente, sicchè diremo che il Bunsen propose di eseguirla col precipitare con ossalato di ammoniaca, sciogliere il precipitato a caldo nell'acido nitrico concentrato, far cristallizzare il nitrato di cerio che è meno con quello di lantano e di didimio, ridisciogliere nell'acqua in gran copia e scaldando a bollitura, e per aggiungervi dell'acido solforico in piccola quantità finchè si formi del precipitato. Si ottiene il cerio precipitato in forchi di un bianco giallognolo ed in istato di solo basico, che deve essere separato per decantazione dall'acqua madre, lavato con acqua concentrata dell'acido solforico, ridisciolto nell'acido solforico concentrato, trattato con acido solforoso e precipitato in ultimo con acido oxalico.

Determinazione del peso atomico del cerio. — Hisinger nel 1814 determinò il peso atomico del cerio impuro e lo trovò corrispondente a 91,3; Otto, in appresso, a 93,6; più tardi (dopo che Mosander ebbe indicato il mezzo di rendere libero il cerio dalla maggior parte del lantano e del didimio) Beringer ne dedusse il numero 95,5 analizzando il protocloruro $CeCl^2$, e 92,4 analizzando il solfato. Hermann, dall'analisi del solfato cerroso, in cui l'acido solforico fu determinato con un sale di barite, fu condotto pel cerio al numero 92.

Marignac, precipitando il solfato cerroso con una soluzione titolata di cloruro di bario, fu condotto dapprima al numero 94,52, posteriormente, in conseguenza di varie considerazioni, rigettò la cifra suddetta e preferì quella di Hermann, corrispondente a 92.

Bunsen riuscì alle cifre 91,04 e 92,1 dall'analisi del solfato puro di cerio, preparato come si disse. Per separare il cerio dal lantano e dal didimio, riduce il cerio col mezzo dell'acido solforoso a solfato di protossido, cioè quanto occorre di acido libero colla calcinazione al rosso incipiente e riducendo il residuo nell'acqua d'onde lo fece cristallizzare. Ridisciolto di nuovo nell'acqua, precipitò il cerio coll'acido oxalico, calcinò l'ossalato ottenuto, in vasi aperti, e ebbe ossido cerroso-cerico, quanto all'acido solforico, rimasto nella soluzione, d'onde fece precipitare il cerio, lo determinò valendosi del cloruro di bario. Introdusse poscia l'ossido cerroso-cerico in recipiente in cui si mantenne il minimo d'aria, e che chiuse, dopo di avervi versato acido cloridrico puro e cloruro di potassio. Scaldando si formò cloruro cerroso, e si svolse tanto iodo quanto corrispondeva a l'ossido cerico che si ridusse in protossido. Per riconoscere la quantità dell'iodo fatta libera Bunsen si giovò del metodo volumetrico. Calcolando la quantità rispettiva del protossido di cerio e dell'acido solforico nel solfato cerroso, riuscì alle cifre, pel peso atomico del cerio, che abbiamo riferite di sopra.

Wolff, seguitando il metodo di Bunsen, fece ridisciogliere nell'acqua il solfato di cerio calcinato e perciò reso neutro, e col mezzo di cristallizzazioni frazionate l'ottenne in istato d'idrato, secondo la formola $3CeSO^4+5H^2O$, da cui dedusse il peso ato-

mico 92,274. Tale solfato, sebbene scolorito, tuttavolta non era puro, e dopo 20 cristallizzazioni successive manifestava nello spettroscopio le striscie assorbenti del didimio.

Per riuscire ad una purificazione maggiore del sale di cerio gli giovò meglio di farne disciogliere il solfato basico con poco di acido nitrico, trasformarlo dalla soluzione in solfato di cerio basico, replicare il trattamento coll'acido nitrico, mettere il solfato basico a ridurlo coll'acido solforoso fino ad avere il solfato di protossido di cerio scolorito. Calcinando questo a 4 scacciare l'eccesso dell'acido solforico, e facendolo cristallizzare frazionatamente dalla soluzione acquosa, si ha in piccoli ottaedri corrispondenti alla formola $2CeSO^4 + 5H^2O$, d'onde il valore atomico del cerio risulta di 91,52 in media. La diminuzione della cifra pel peso atomico non sembra derivare soltanto dalla eliminazione del didimio, poichè Bunsen e Rammelsberg, che operarono sopra sali quasi scevri interamente di didimio, giunsero ai numeri 92,110 e 92,144. Ciò fa supporre che nelle operazioni per cui si va sempre più purificando il solfato di cerio si separi un altro elemento, ed è tanto più da presumere in quanto che, replicando più e più volte la purificazione, il valore atomico del cerio si dimostrò sempre più diminuito, fino al numero 91,328. Wolf crede che il solfato di cerio col quale si venne al numero ora indicato corrisponda al massimo della purezza non con fino ad ora fu ottenuto, e suppone che, moltiplicando le purificazioni, si giungerebbe ad avere una cifra anche più menomata.

Da quanto fu esposto adunque fino ad ora non pare che si conosca con assoluta certezza il valore atomico preciso del cerio, tuttavolta, in aspettazione di nuove indagini, converrà attenersi al numero indicato primamente dall'Hisinger, che è quello di 92.

CERITE (sin. *Ochroite*, *Cerorite*, *Cerio ossidato silicoso*, *Silicato di cerio*) (chim. min.). — È incerta la cristallizzazione del silicato di cerio, le cui rare forme simulano cristalli monoclinici ed esagonali. Abitualmente la cerite è amorfa o granulare. Durezza = 5,5, peso specifico = 4,912. Colore bruno giallognolo, rossiccio, grigiastro, ecc. È infusibile al cannello, ma vi diviene fragile, ed alterandosi si riveste di pentagrigiastro colore di ruggine. Dà col borace alla fiamma di ossidazione un vetro giallo carico a caldo, che diviene biancastro ed opaco al fuoco di riduzione. Scioglesi difficilmente nel sale di fosforo in un vetro giallo bruniccio a caldo, che diviene bianco opalino a freddo. Cella soda dà una massa scoriacea sommersa di color giallo carico. Si discioglie, gelatinizzando, nell'acido cloridrico.

I. Analisi di Hermann; II. Analisi di Berzelius, III. Analisi di Rammelsberg, media di tre operazioni.

	I	II.	III.
SiO^2	18,78	21,20	19,18
CeO	31,05	58,50	64,55
(LaDi)O	39,04	8,47	7,28
CaO	—	1,23	1,31
FeO	0,48	4,98	1,54
H^2O	10,65	5,52	5,71
	100,00	100,00	99,57

Forma la cerite, con calcopirite e molti altri minerali, zoisite, actinote, talco, mica, molibdenite, galena, pirite, bramatina, allanite, ecc., uno stratarello nel gneiss di Bastnäs, presso Hyttgruvan in Svezia. Damour riconobbe nella cerite, oltre i componenti surnotati, dell'ossido di manganese, della magnesia, della potassa, dell'ossido di urano e tracce di acido carbonico.

L'schema di Hermann è forse una cerite silicifera.

CEROLEINA (chim. *gen.*). — Dalla cera delle api Levy estrasse piccola quantità di una sostanza (4 a 5 per 100) molle, fusibile tra 28°,5, solubilissima nell'alcole e nell'etere freddo, acida alle carte probatorie, e la chiamò *ceroleina*. Per prepararla si tratta la cera ordinaria con l'alcole bollente, si lascia deporre l'acido cerotico per raffreddamento, si filtra e si evapora il solfato alcoolico, che lascia la ceroleina. Fausto Sestini vinverà la ceroleina anche nella cera della coccinaglia del fico, ma da sè sola forma più della metà (51,3 per 100) di quella specie di cera (vedi *Cera della coccinaglia del fico*, a pag. 134).

La ceroleina contiene: carbonio 78,74, idrogeno 12,51, ossigeno 8,75. — Gerhardt pertanto ritiene che la ceroleina non sia una sostanza pura.

CEROLITE (sin. *Cherolite*) (chim. min.). — È un silicato idrato di magnesia, reniforme, compatto, grigiastro o giallognolo, translucido, con frattura concoidale. Annerisce al fuoco ma non fonde. Durezza = 2 – 2,5, peso specifico = 2,3 – 2,4. Analizzato da Kühn, diede:

Silice	47,34	46,96
Magnesia	29,84	31,96
Acqua	21,04	21,22
	98,22	99,44

Si trova a Frankenstein nella Slesia, nella serpentina, forse accompagnato colla brucite.

CERONI o FILOCOMI (*prof.*). — Si dà questo nome a certe composizioni solide ed untuose contenenti della cera o della paraffina, se ne ha della consistenza di pomata ed altre di consistenza più dura, che si leggono a cilindri o bastoncini ovali e che hanno ad incipo non solo di dar lustro ai capelli ed alla barba, ma ben anco di farli aderire insieme

alquanto, e di loro trasfondere una certa sodezza, per cui piegandoli in un dato modo (come sarebbe dei baffi) mantengano il dato atteggiamento, ovvero per impedire che i peli più corti, come nella capigliatura, spuntino fuori e non assecondino l'andamento dei più lunghi.

Se ne fa di scoloriti, di biondi, di neri, mescolando materie coloranti opportune, che sogliono essere terra d'ombra, nero di fumo, macinati coll'olio di mandorle od anche con sapone tinto del colore voluto. Daremo le ricette dei più apprezzati.

Cerone bianco di prima qualità.

Cera bianca	gr.	285
Olio rosato	»	500
Olio col profumo di cassia	»	250
Olio gelsominato	»	250
Olio col fior d'arancio	»	500
Olio colla tuberosa	»	500

Si versano gli olii in una cassetta, si aggiunge la cera in pezzetti e si scalda al più basso grado possibile, finchè la cera sia liquefatta. Si toglierà dal bagno e si mescerà mentre si raffredda, e si dovrà versare allorquando sia quasi sul punto di solidificare, preferendo di conservarlo entro vasetti di vetro; avvertendo che i vasetti devono essere lievemente scaldati, perchè, se fossero a temperatura inferiore a quella del cerone, nell'atto in cui vi si versa lo farebbero rassodare disugualmente, ed in tal caso riuscirebbe granuloso o grumoso.

Cerone bianco di seconda qualità.

Cera bianca	gr.	140
Olio di mandorle	»	1000
Essenza di bergamotto	»	28
Essenza di cedro	»	14
Essenza di lavanda	»	0,50
Essenza di garofano	»	1,77

Si fa fondere la cera nell'olio di mandorle, si toglie dal calore; si aggiungono le essenze prima che tenda a solidificarsi; si mesce di continuo e si versa in vasetti di vetro.

Cerone ungherese pei baffi.

Cera bianca	gr	500
Sapone d'olio	»	250
Gomma arabica	»	250
Acqua di rose	lit.	0,50
Essenza di bergamotto	gr.	28
Essenza di geranio	»	0,88

Si fanno sciogliere la gomma ed il sapone nell'acqua a blando calore, e si aggiunge la cera agitando di continuo, ed, allorchè la composizione sia di consistenza uguale, si aggiungono i profumi. Quando si voglia tinto di bruno, si aggiunge in quantità sufficiente la terra d'ombra torrefatta e macinata coll'olio che si compera dai mercanti di colori per la pittura. Quando si vuol tingere di nero si usa il nero ordinario macinato similmente coll'olio.

Cerone bianco in cilindri.

Grasso benzoinato	gr.	500
Cera bianca od anche paraffina	»	500
Pomata col gelsomino	»	250
Pomata colla tuberosa	»	250
Essenza di rose	»	1,75
Essenza di bergamotto	»	2

Il grasso benzoinato si prepara facendo digerire il benzoino ridotto in polvere nel grasso fuso da 80 a 90°; si fa la mescolanza fondendo a blando calore al bagno maria.

Cerone di cosmetico bianco.

Grasso o sugna	gr.	500
Cera od anche paraffina	»	250
Essenza di bergamotto	»	28
Essenza di cassia	»	1
Essenza di timo	»	1

Cosmetici all'acqua, bruni e neri. — Si fanno pigliando un sapone profumato, a cui si mescola o del nero fumo o della terra d'ombra. Si prende il sapone e si fa fondere a calore sufficiente, e quando è liquefatto gli si mescola la materia colorante, e poi si lascia raffreddare, indi si taglia in pezzi secondo la forma desiderata. Si adoprano per tingere i baffi, applicandoli con spazzoletta ed acqua.

CEROPICO ACIDO (*chim. gen.*). — Kawalier lo estrasse dalle gemme del *pinus silvestris*, facendole bollire nell'alcole di 40° centesimali, distillando la soluzione alcolica, e ritraendone un residuo formato di una materia resinosa giallissima e di un poco di liquido torbidiccio. La parte resinosa fu sciolta di nuovo nell'alcole di 40° cent., cui aggiunse dell'acetato di piombo, che v'ingenerò un precipitato, il quale fu decomposto coll'acido solfidrico, tenendolo stemperato nell'acqua.

Filtrando il liquido caldo per separarne il solfuro di piombo, quello depose, nel raffreddare, dei fiocchi di un bianco giallognolo, che raccolti, ridisciolti nell'alcole bollente, furono scoloriti col mezzo del carbone animale, fatti ridisciogliere più volte nel detto mestruo, per averli in grani cristallini, bianchi e fragili di acido ceropico.

Si fonde a 100° e si solidifica in massa cerosa. Può combinarsi colle basi, e Kawalier ne ottenne il sale di barite.

Conforme all'analisi fatta colla materia cristalliz-

zata e secata nel vuoto (74,24 di carbonio, 12,47 d'idrogeno). Kawalier ne dedusse la formula improbabile $C^{34}H^{70}O^{4}$.

CEROSIA (*chim. pat.*). Vedi CERA. ‖ *Cera della canna da zucchero*.

CEROTICO ACIDO (*chim. pat.*). Vedi CERA DA ZUCCHERO.

CEROSILINA (*chim. pat.*). Vedi PALMA.

CEROTENE, $C^{27}H^{54}$ (Brodie, 1848) (*chim. pat.*). — Sottoponendo il cerotato di ceriln (cera della Cina) alla distillazione a secco, si ottiene una mescolanza di acido cerotico, che passa per primo, e di cerotene, il primo eliminato e, meglio, si saponifica con potassa caustica, mentre resta indietro il secondo, che si comprime fortemente tra carta bibula per privarlo di una materia oleosa che lo accompagna e ad esso aderisce. Dopo di che si fa cristallizzare il prodotto in un miscuglio di alcole e di nafta, e poi di nuovo nell'etere.

Il cerotene, che sta all'alcole cerilico come l'etilene all'alcole vinico, è cristallino, fonde tra 57 e 58°, e rassomiglia alla così detta *paraffina*. Sottoposto alla distillazione sotto una certa pressione per due volte di seguito, si scompone interamente, convertendosi in un corpo liquido, distillandolo per sei volte di seguito, dà gas infiammabili ed un misto d'idrocarburi liquidi, che bollono tra 75° e sopra a 260°.

Se si fa passare una corrente di cloro sopra il cerotene fuso, esso prende aspetto cereo e si trasforma in una resina trasparente, che diviene sempre più dura a misura che assorbe del cloro, sin allorchè cessa l'assorbimento del gas accennato può arrestarsi. Analizzando i prodotti clorati prodotti in diversi periodi della reazione, Brodie ha ottenuto cifre concordanti colle seguenti formole:

$$C^{27}H^{54}Cl^{14}$$
$$C^{27}H^{54}Cl^{16}$$
$$C^{27}H^{54}Cl^{18}$$

CEROTICO ACIDO, $C^{27}H^{53}O^{2} = C^{26}H^{53}—CO—OH$ (*chim. pat.*). — L'acido cerotico, altra volta detto *cerina*, trovasi in quantità considerevole in istato di libertà nella cera delle api ed in altre qualità di cera, in quella di stare composto dall'alcole cerilico nella cera della Cina; quindi è che dalla prima si può ricavare semplicemente per mezzo dell'alcole, e dalla seconda qualità di cera sia colla distillazione a secco, ma per l'azione simultanea della potassa e del calore. Si forma ancora quando si fa reagire un alcali caustico sopra l'alcole cerilico e cerotene.

Trattando la cera delle api con alcole bollente fino a che si sciolga quanto può di sostanza, e poi raffreddando il liquido filtrato, si depone una buona quantità di una materia fragile, con struttura cristallina, fusibile tra 70 e 72° c., che è acido cerotico impuro; ma si porta al massimo grado di purezza nel seguente trattamento: sciogliesi nell'alcole bollente, ed al salato altro se ne aggiunge pure alcoolico e caldo di acetato di piombo, il quale alla istante determina la formazione di un sedimento, che convenne raccogliere sopra un filtro e lavare con alcole acquoso prima, con etere dopo, per privarlo di una o più materie grasse meno fusibili dell'acido cerotico. Il precipitato piombico si scompone quindi con acido acetico cristallizzabile, si tratta il prodotto con acqua bollente, affine di sciogliere tutto l'acetato piombico formatosi; ed in ultimo si fa cristallizzare nell'alcole e successivamente a varie volte di seguito nell'etere.

Si può anche ottenere saponificando la cera della Cina e scomponendo il sale alcalino con un acido (Mankelyne).

L'acido cerotico prende la forma di piccoli granelli cristallini, solubili nell'alcole bollente, fusibili a 78°, per il raffreddamento la sostanza fusa prontamente solidifica formando una massa cristallina. Se è puro può distillare senza alterarsi, ma quando impuro, sottoposto al calore, si scompone producendo soprattutto degl'idrocarburi di aspetto oleoso, che bollono a temperature variabili, e contengono in soluzione piccole quantità di un acido grasso ed altre materie ossigenate.

Il cloro agendo sopra l'acido cerotico fuso, può forse formare diversi prodotti di sostituzione, ma per ora non se ne conosce che uno, il quale in appresso descriveremo.

Cerotati — L'acido cerotico appartiene ad uno degli omologhi superiori dell'acido formico, come questo è monobasico, e perciò i suoi sali neutri che contengono un metallo monovalente debbonsi rappresentare colla formola $M(C^{27}H^{53}O^{2})$.

Cerotato d'argento, $Ag(C^{27}H^{53}O^{2})$. — Si ottiene quando si precipita con nitrato d'argento una soluzione alcoolica bollente di acido cerotico ed ammoniaca.

Cerotato di piombo, $Pb''2(C^{27}H^{53}O^{2})$. — Formasi quando si aggiunge un salato alcoolico di acetato di piombo ad altro salato alcoolico caldo di acido cerotico. Il precipitato è voluminoso e di color bianco.

Eteri cerotici — Di eteri cerotici, che corrispondono ai cerotati, con la differenza che in luogo di un metallo contengono un radicale alcoolico, si conoscono due solamente, uno se è ottenuto artificialmente, mentre l'altro trovasi naturalmente formato nella cera della Cina.

Cerotato d'etile, $C^{27}H^{51}(C^{2}H^{5})O^{2}$ (Brodie, 1848). — Si prepara con assai facilità questo etere, disciogliendo l'acido cerotico nell'alcole assoluto e facendo passare nel liquido una corrente di acido cloridrico. Il prodotto ha l'aspetto della cera ordinaria, fonde tra 59 e 60°.

Cerotato di cerite, $C^{27}H^{54}(C^{27}H^{53})O^{2}$. — La puntura di una specie di coccus determinano sopra alcuni alberi la secrezione di una qualità di cera, che dicesi cera della Cina. Questa cera, che fu studiata prima da Lewy e poi da Brodie (1848) e da Hanbury, è costituita da cerotato di cerite, è bianchissima, fonde a 82°, è più fragile e più fibrosa del bianco di balena, e con molta assomiglia. Si ottiene pure questa stessa naturale facendola ricristallizzare in una miscelazione di nafta ed alcole. Il prodotto si lava con etere, si tratta con acqua bollente, ed in fine si fa ricristallizzare nell'alcole amilico, che poco la verità ne scioglie.

Facendo agire la lucerna della potassa caustica sopra la cera della Cina non si saponifica in modo notevole, ma colla potassa fusa somministra alcole cerilico e cerotato alcalino.

Sottoposta alla distillazione a secco, la cera della Cina dà dell'acido cerotico ed un idrocarburo solido, che dicesi *cerotene*.

I Cinesi si servono di questo prodotto naturale sia per far candele, come per comporre medicamenti.

Acido clorocerotico, $C^{27}H^{53}ClO^{2}$. — Questo prodotto di sostituzione si forma facendo agire il cloro gazoso sopra l'acido cerotico fuso, fino a che non si sviluppi più acido cloridrico, ciò che avviene solamente dopo qualche giorno. Esso è di colore giallo pallido, trasparente, ed ha consistenza gommosa.

Il *clorocerotato di sodio* è un sale quasi insolubile nell'acqua.

Il *clorocerotato di etile*, $C^{27}H^{53}Cl^{2}(C^{2}H^{5})O^{2}$, si prepara sciogliendo l'acido clorocerotico nell'alcole, o facendo per passare nel solfato una corrente di gas acido cloridrico. Questo etere nell'aspetto esteriore somiglia davvicino all'acido clorocerotico stesso.

CEROTTI (*farm.*). — Si chiamano con questo nome i medicamenti di uso esterno, di consistenza molto soda, composti principalmente di cera unita con resine, balsami, trementina, olii grassi. Spesso i medesimi contengono ancora sostanze più attive, verso le quali gli ingredienti nominati fanno ufficio di recipiente. I cerotti prendono il nome specifico dalla natura della loro azione medica, oppure dal componente nel quale si crede risiedere l'azione principale. Esempi:

Cerotto epispastico.

Cera gialla	p.	6
Trementina	»	4
Olio d'ulivo	»	7
Colofonia	»	3
Cantaridi	»	16

Si fanno fondere insieme le quattro prime sostanze, alla massa fusa si unisce la polvere di cantaridi, e si agita fino a raffreddamento.

Analoga è la composizione del cerotto delle così detto mosche di *Milano*, del quale fanno anche parte l'euforbio e lo storace liquido.

Cerotto di cicuta.

Cera gialla	p.	12
Olio d'ulivo	»	6
Gomma ammoniaco	»	3
Trementina	»	12
Estratto di cicuta	»	1

Si fanno fondere le quattro prime sostanze, e quando la massa è quasi fredda si aggiunge l'estratto di cicuta. Il cerotto riesce più omogeneo se si incorpora prima a parte la trementina colla gomma ammoniaca.

I cerotti sono anche chiamati col nome di empiastri, la quale parola ha un significato più generale e comprende anche medicamenti analoghi ai cerotti, ma dei quali non fa parte la cera. Si chiamano talora impropriamente anche col nome di cerotti alcune sorta di empiastri aventi per base il *diachilon* (*vedi*).

La medicina moderna ha abbandonato l'uso della grande congerie di cerotti degli antichi, ed ha conservato quasi soltanto l'uso dei cerotti vescicatorii e epispastici, perchè ha riconosciuto che tutti gli altri hanno un'efficacia debolissima, anzi la massima parte di essi giova solo come un mezzo meccanico contenitivo qualsiasi, oppure serve solo a difendere le parti dal contatto dell'aria o a diminuire la traspirazione locale. Le stesse cose possono riportarsi a proposito degli altri empiastri.

I cerotti e gli empiastri in generale si usano distesi sopra membrana pelle di capretto, sopra tessuti di tela, di seta, o sopra fogli di carta. Quando si fa liquefare una massa di cerotto già preparata per distenderla più facilmente e in istrati più sottili sopra una superficie, si deve evitare di riscaldarla oltre il necessario per fonderla, acciocchè l'ingrediente principale non sia alterato dall'elevata temperatura.

CERULEO (*chim. tecn.*). — In commercio si vende da qualche tempo, col nome di *ceruleo*, una composizione di colore celestognolo, che possiede un bell'azzurro, il quale, visto colla luce artificiale, non perde al viola come fanno altri azzurri. Non è granoso, copre perfettamente, e fornisce la tinta che è propria dell'azzurro del cielo, non patisce alterazione dai raggi solari nè da' vapori solfidrici, nè dagli acidi o dagli alcali, come neppure da forte calore. Bleekrode ne fece l'analisi e vi trovò:

Acido silicico	40,66
Ossido di rame	13,66
Gesso	31,66
Silice libera	tracce

Resulta adunque da un silicato di rame mescolato con gesso, per rischiarirne alquanto la tinta, e dall'analisi si vede la ragione della sua resistenza agli agenti che sogliono alterare e modificare molti altri colori.

CERUME DELLE ORECCHIE (*chim. pat.*). — Secrezione liquida, la quale spalma il canale uditorio esterno e che diviene vischiosa e concreta stando esposta all'aria. Possiede sapore amaro, fonde a blando calore e svolge lieve odore aromatico. Scaldandola forte, spande un fumo bianco simile a quello del grasso, nobbolla, svolge un fetido odore ammoniacale e si converte in un carbone splendente. L'alcole ne scioglie $^{9}/_{10}$, e, evaporando, fornisce a residuo una sostanza somigliante alla resina della lac. Quei $^{1}/_{10}$ che rimangono indisciolti sono costituiti da albumina unita con olio, che per incenerimento lascia un misto di carbonato di soda e di fosfato di calce.

Petrequin fecesi, non ha guari (1869), ad studiare la composizione del cerume, e dimostrò che contiene della potassa nelle materie solubili nell'alcole e nell'acqua e nel residuo discioltesi. A quest'alcali devesi attribuire la proprietà del cerume di conservarsi per un certo tempo all'aria senza divenire secco. Nell'analisi dei principii immediati egli rincontrò:

1° Un poco d'acqua che si ragguaglia ad $^{1}/_{10}$ all'incirca della sostanza;

2° Un corpo grasso risultante di oleina e di stearina;

3° Un sapone di potassa, solubile nell'alcole e nell'acqua ed insolubile nell'etere a freddo;

4° Un sapone di potassa, insolubile nell'alcole e che si scioglie nell'acqua, il quale contiene due principii particolari, ambedue solubili nell'acqua, ma uno solo solubile nell'alcole;

5° Una materia insolubile nell'etere, nell'alcole e nell'acqua, solida, secca, contenente potassa, un poco di calce e tracce di soda.

E. Chevallier fece l'analisi quantitativa del cerume e ne ritrasse:

Acqua	0,100
Materia grassa, solubile nell'etere	0,200
Sapone di potassa solubile nell'alcole	0,350
Sapone di potassa solubile nell'acqua ed insolubile nell'alcole	0,140
Materia organica insolubile	0,190
Calce e soda	tracce
	1,000

Petrequin osservò che il cerume nei vecchi è più colorato, più secco che nei giovani ed ha rettato quasi resinoso, differendo notevolmente la proporzione dei componenti, ciò apparisce dalle cifre seguenti:

Acqua	0,115
Materia grassa	0,305
Materia solubile nell'alcole	0,170
Materia solubile nell'acqua	0,240
Materie insolubili	0,170
	1,000

Nei mammiferi trovò diversità ragguardevoli circa alla composizione del cerume, tanto da doverlo distinguere in 3 varietà: la prima è quella del cerume a base di potassa, come nell'uomo e nel bue, la seconda è del cerume a base di calce, come nel cane, la terza è del cerume a base di magnesia, come nel cavallo.

CERUSSA, BIACCA, BIANCO DI PIOMBO (*chim. tecn.*). — È la cerussa un prodotto industriale che si mesce con gli olii essiccativi, per formare una vernice bianca ed opaca, e che serve alla tavolozza del pittore, sia per bianchi, sia per rischiarire gli altri colori.

La sua fabbricazione ha un'importanza notevole, per l'uso frequente che se ne fa, e gli Olandesi ne trassero notevoli guadagni per essere stati i primi a perfezionarla. Posteriormente in Francia, modificandone il metodo, si venne a concorrenza cogli Olandesi, e il simile si fece in Austria ed in Inghilterra.

La formazione della cerussa deriva da un complesso di reazioni per cui l'acqua, l'acido carbonico e l'ossido di piombo sono combinati insieme in istato d'idrocarbonato, e secondo le proporzioni relative dei tre componenti ed il modo anche con che si ingenera il prodotto, questo possiede proprietà più o meno apprezzate, le quali principalmente consistono nella sfarinata dolce, quando si macina coll'olio, nella incorporazione intimamente, nel grado della bianchezza, e nella maggior gravità, per cui copre meglio in istrato sottile.

Si distinguono quattro processi fondamentali per fabbricarla, e sono: 1° l'olandese, 2° il francese; 3° l'inglese, 4° quello di precipitazione con carbonati alcalini. Ciascuno di tali processi fu poi variamente modificato, a renderlo o più economico, o meglio rispondente, ed altri più moderni furono tentati: diremo di ciascuno.

I. Processo olandese e sue modificazioni.

In Olanda e nel nord della Francia si procede nel modo seguente: prendesi piombo fino e si cola in caldaie di ghisa con sovrapportavi una cupola, cominciante con un camino affine di ottenere una ventilazione continua. L'orlo della cupola, immediatamente al di sopra della caldaia, ha da un lato una porta, che si chiude con lastra scorrevole, allorchè si devono rifondere le lastre vecchie che spandono una polvere insalubre, e che devesi tener chiusa

durante la fusione. Il metallo deve tenersi caldo per quel tanto che basti ad averlo liquefatto, e quando sia ben fuso si apre la chiusura e si va mungendo per versarlo in una stampa piatta, di ghisa, in cui si stende a forma di una striscia sottile lunga 0m,40, larga 0m,10, e della grossezza di 1 a 3 millimetri. Per agevolare il getto del metallo negli stampi, si dispongono questi su tavola girante sopra un perno, e l'operaio che attende al getto muove la tavola di mano in mano che ha empito uno stampo, mentre un aiuto toglie gli stampi pieni e ne rimette de vuoti.

In Inghilterra e ad Ivry in Francia si reti il piombo entro stampi a forma di graticola, a sbarre traversate ad angolo retto. Si svolgono le strisce, per la loro lunghezza, e operai separano strette, in guisa da comporre un rotolo cilindrico senza che la lastra si tocchi in verun punto. Per ogni operaio X (fig. 16) si ha un vaso di arenaria verniciata, della capacità di 1 litro, entro cui si colloca il rotolo, e il vaso porta un orlo sporgente bb, a poca distanza dal fondo su cui è sostenuto il piombo. Si versa nel fondo a un quarto di litro di un liquido contenente dell'acido acetico, come sarebbe burra macchiata, ovvero acido pirolignico impuro, come si usa nelle fabbriche della Liguria. Si copre la bocca del recipiente con lastra di piombo mm (altri dicono con tre o quattro lastre) in modo che rimanga qualche vuoto. Ciò eseguito, sopra un tavolo piano ed uniforme si stende una strato di letame di stalla alto 40 centim., e su di esso si depongono i vasi uno vicino all'altro, su cui si depongono 6 traverse di 8 centim. di altezza, e su di esse si forma un piano di tavole avvicinate insieme, e vi si stende uno strato di letame alto 0m,33. Un secondo ordine è collocato sul primo con quelle norme che abbiamo indicate, e così successivamente, alternando con assito, letame ed orciuoli, finchè se ne abbiano 5 o 6 ordini sovrapposti. Si copre finalmente l'ordine superiore con tavolato concime per l'altezza di 0m,50, si circonda il mucchio con assi di legno, non strettamente congiunti affinchè l'aria possa penetrarvi, e si lascia ogni cosa a sè per 35 a 40 giorni, e talvolta per un tempo più lungo, e indi si leva il letame, si traggono fuori i vasi, si estraggono i rotoli di piombo, i quali sono quasi per intiero coperti da una crosta di biacca. Si svolgono, si battono a distaccarne la crosta, si ravvolgono di nuovo, si rimettono nei vasi e si rifà il mucchio per ottenere nuovo prodotto.

Figura 16.

È da avvertire che nell'interno del mucchio l'aria deve circolare con certa facilità, o per mezzo degli intrapassi tra vaso e vaso o le fessure tra tavolo e tavolo, ovvero col mezzo di condotti, per cui entrando dal di fuori possa spandersi da un ordine all'altro.

Allorchè si dà la preferenza alle grate di piombo in cambio delle strisce a rotoli, fa d'uopo che si usino orciuoli alti la metà di quello che sono i precedenti, in ciascuno de' quali si versa un terzo od un quarto di litro di acido pirolignoso o di altro liquido acetico. In ciascuno degli orciuoli si introducono 5 o 6 grate di piombo sovrapposte con tale avvedimento che i vuoti delle grate vadano alternando. Essendo gli orciuoli meno di metà alteri, si può formare nel mucchio un numero di strati maggiore che nella disposizione descritta in addietro.

Fu notato in Inghilterra che il concime non fornisce in ogni caso una cerussa della debita bianchezza, perchè avviene in certi casi che mentrecchè all'acido carbonico svolga dell'acido solfidrico, il quale, aggredendo l'idrocarbonato di piombo formatosi, lo converte in solfuro e lo annerisce. Per emendarsene in alcune fabbriche si dà ora la preferenza alla resina di conifera, già esposta nelle concime, la quale, sebbene svolga più lentamente dell'acido carbonico, nondimeno ha il doppio vantaggio di non imprigionare dell'acido solfidrico e di non maltrattare di troppo la temperatura della fermentazione, allorchè il calore oltrepassa un certo limite, la cerussa rimane guasta.

In alcune fabbriche i vasi col piombo si mettono in fossa scavata a profondità di 1 metro nel terreno, munita a tre lati da solida muratura, coll'altro lato aperto per la carica e la scarica. La fossa ha nell'interno 4 m. in quadrato di base e 6 m. di altezza, onde una capacità di 96 m. c. Su stendo letame di cavallo all'altezza di 40 centim. nel fondo della fossa, pigiandone di quello che ha servito per un'operazione precedente, vi si dispone un ordine di recipienti preparati come fu detto di sopra, collocando nel centro e agli angoli altri recipienti somiglianti, posti quasi totalmente di liquido acetico e senza piombo. Ciascuno de' vasi ha 40 centim. di altezza e 20 a 30 centim. di diametro alla bocca, e un medesimo ordine se ne contiene da 1000 a 1300. Tra gli ordini dei vasi e le pareti della fossa resta uno spazio vuoto di 40 centim. di larghezza, che si empie di concime fresco, e sul primo ordine, coperto di pezzi di piombo, si collocano 6 traverse di legno di 8 centim. di lato e su di esse un tavolato di assi, su cui si stende uno strato di concime fresco alto 40 centim. e su di esso un secondo ordine di vasi, e si seguita in appresso sino ad avere da otto a dieci ordini (fig. 17). Tra il tavolato di uno strato e del seguente rimane un intervallo libero verso la parete alternatamente per la circolazione dell'aria.

Ciascun ordine di vasi contiene 250 litri circa di aceto, e siccome per ogni orciuolo si ha 1kg,50 di piombo, il totale della fossa riesce da 9000 a

11,000 chilogr., producenti da 4700 a 7600 chilogr. di cerussa, rimanendo non trasformati 3400 a 5000 chilogr. di piombo. Acciò l'operazione sia a termine occorrono da quattro a sei settimane.

Si avrà cura, rispetto al letame, di preferire quello di cavallo, privo di sterco di muli e di altri carnivori, dacchè si avrebbe un nocivo sviluppo di acido solfidrico che farebbe annerire la cerussa.

Figura 17.

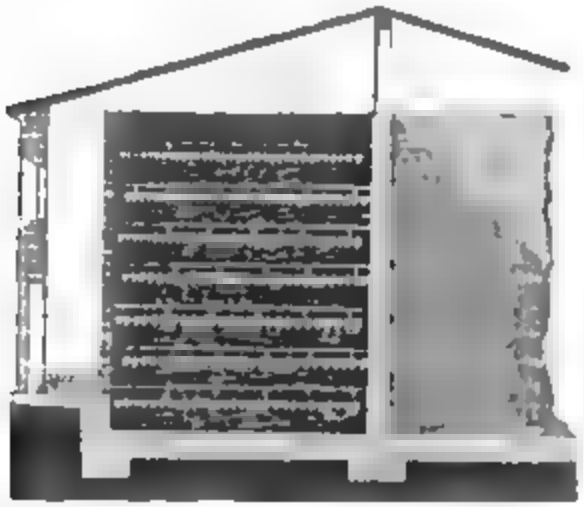


Figura 18.

Questa figura rappresenta un ordine di vasi, in cui sono disposti più ordini di traverse e tavole di legno, come si usa in qualche fabbrica.

In Inghilterra, nella fabbrica Walker Parkers e Comp., dove in cambio del concime si usa la polvere di concia, si mettono in opera ogni volta circa 60 tonnellate di piombo, e in cambio di legnaie necessita il suo, come in Liguria, l'acido prolungato. I vasi sono disposti entro 60 archi di 25 a 26 piedi di lato, costruiti di muratura e con una larga fessura verticale da uno dei lati, per cui si fa la carica; gli archi sono paralleli fra di loro. Primamente vi si depone uno strato di polvere di concia esausta, e su di esso un ordine di vasi di arenaria contenenti l'acido acetico, ed entro ciascuno vasi dove saranno introdotte no piombo a forma di nastri di sei raggi, che non deve toccare il legnido, e su di essi una grata di piombo ravvolta a spirale. Coperti i vasi, si stende un secondo strato di concia esausta, cui succede un altro ordine di vasi, e così di seguito successivamente. La camera serve per due volte, e siccome l'operazione dura da 10 a 12 settimane, così si può disporre la carica per ciascuna loggia, da scaricare una loggia ogni due giorni, seguitando sino alla fine, e ricaricando di mano in mano, tanto che si abbia l'operazione continua.

Nella reazione sul piombo concorrono contemporaneamente i vapori di acido acetico, di acqua, l'ossigeno e l'acido carbonico. L'ossigeno tende ad ossidare il piombo, e l'acqua contemporaneamente a trasformarlo in idrato, e il vapore acetico agevola la funzione dell'ossigeno, perchè immediatamente agisce sull'idrato metallico per trasformarlo in acetato neutro. L'ossigeno e il vapor d'acqua continuano ad ossidare il piombo, e il nuovo idrato ingrossatosi dà origine ad acetato basico. Frattanto l'acido carbonico opera sul nuovo sale e lo riduce in acetato neutro e ne precipita del carbonato, il quale combinandosi con altro idrato che si va producendo, dà nascimento all'idrocarbonato di piombo, ossia alla cerussa. Ad affrettare la reazione, specialmente in principio, giova l'innalzamento della temperatura indotta dal fermentare del letame o della concia esausta; e quando non sono oltrepassati certi limiti, che variano da 40 a 50°, le cose camminano regolarmente, mentre se il calore giungesse agli 80° e più si otterrebbe minor quantità di prodotto, per l'evaporazione troppo rapida e la dissipazione parziale dell'acido acetico.

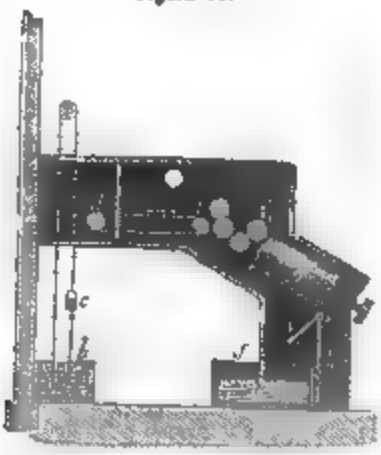
Fu cercato se nella cerussa si trovi un residuo di acetato di piombo, e non se ne rincontrò che qualche lieve indizio. Ciò avviene perchè l'acido carbonico decompone perfino l'acetato neutro, quando agisca a temperatura di 40 a 50° al centro atmosfera satura di umidità.

Le lastre di piombo tratte fuori dai vasi devono essere separate dalla crosta di bianco che le copre. In altri tempi si usava di afferrarle colle mani nude, svolgerle sopra una cassa apposta, batterle una contro l'altra, impilarle sopra una pietra e staccare i residui della crosta percuotendole con un martello. Questo modo di procedere recava gravissimi danni alla salute degli operai, poichè non solo entrebbero

piombo dalla cute, ma eziandio se ne introduceva per via della respirazione. Al presente, a migliore tutela della salute, a cansare il pericolo di gravi malattie talvolta mortali, gli operai hanno alle mani guanti di pelle di montone, ed una macchina trasporta le lastre entro un carretto d'onde sono sollevate col mezzo di un verricello e deposte sopra una tavola, d'onde sono svolte accuratamente e trasportate da una tela senza fine entro due cilindri cannellati di legno che ne staccano la crosta a scagliette ed a parti più minute, che poi sono polverizzate in molini appositi.

A meglio comprendere il processo meccanico dello staccamento della cerussa e della sua macinazione, riporteremo la descrizione che fa il Payen dei congegni occorrenti. Allorchè le lastre furono svolte, si mettono in una secchia od in un sacco *c* (fig. 19) che si fa salire in alto col mezzo di una corda continua *b* posta fra due girelle. Per tal modo si fa

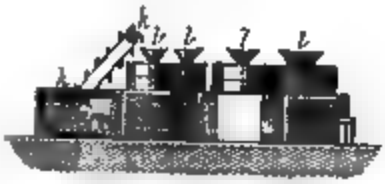
Figura 19.



montare nella fabbrica, ove un operaio prende la secchia piena e ne attacca alla corda una vuota che si fa ridiscendere. Stende poi ciascuna lastra sopra una tela senza fine *d f* che la conduce fra due cilindri di bronzo scannellati *f f*. La crosta che è sul metallo rimane stritolata e cade colle lastre nel frullone *g*, entro cui la cerussa si separa attraversando la maglia che circonda il frullone e cadendo sul piano inclinato *e* entro il serbatoio *j* che è pieno d'acqua, mentre le lastre *g* ungendo all'estremo più basso del frullone ne escono discendendo nella cassa *h*, d'onde sono tolte per essere riposte negli orcinoli a trasformarsi in cerussa.

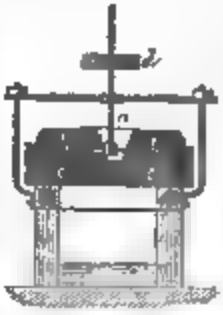
Dal serbatoio *j* la biacca stemperata nell'acqua è fatta salire ne' molini di macinazione col mezzo di un asse girante ed inclinato che porta una specie di scodelle all'interno, come si vede nella figura 20 in *k*, ed è versata in una pevera *l* posta nel mezzo della macina superiore di un molino orizzontale per cadere fra le due macine e soggiacere alla levigazione. Si hanno nove di tali molini, i cui particolari si

Figura 20.



veggono nella fig. 21, per ispaccato verticale: *a* è l'asse che comunica il moto di rotazione alla mola girante *b b*; *d* è una ruota d'ingranaggio che riceve l'impulso da una maggior ruota posta nel mezzo dei nove molini, i quali sono collocati tra loro in cerchio; *c c* è la mola fissa.

Figura 21.



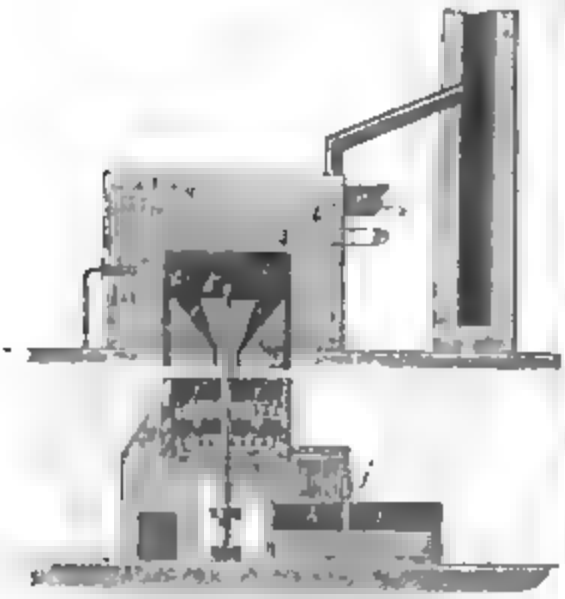
Il prodotto della prima macinatura si fa cadere per la pevera del secondo molino, e dopo la seconda macinatura si passa al terzo molino e così via via fino all'ultimo, fatta eccezione di due, i quali si tengono smontati per le occorrenti riparazioni di mano in mano che abbisognano, affinchè il lavoro non debba rimanere mai interrotto. È manifesto che la cerussa riceve sette macinazioni. La poltiglia liquida che si raccoglie in ultimo è versata negli orcinoli per farla seccare, o sola o con una brevissima quantità di indaco per distruggerne la tinta giallognola. Se poi dev'essere venduta impastata coll'olio, si versa in terrine piatte, non importando che abbia la forma che le danno gli orcinoli.

Quando si usano gli orcinoli, questi devono essere di forma conica, fatti di terra cotta non verniciata e della capacità di $^1/_5$ a $^3/_4$ di litro, si trasportano ad asciugare in camera scaldata con istufa nella sola stagione fredda, e che ha un'apertura nel vôlto per l'uscita del vapore acqueo. Trascorsi alcuni giorni, la cerussa è ad un grado sufficiente di disseccazione perchè faccia corpo, e i pani si restrinsero abbastanza per poterli cavare dagli orcinoli col semplice capovolgerli. I pani devono poi essere collocati su tavole di legno e trasportati in una seconda camera, più calda della precedente, acciocchè si secchino del tutto. Si deve curare di non romperli, dacchè il commercio preferisce di riceverli interi.

In Inghilterra, nella fabbrica di Walker Parkers e Comp., affine di evitare la formazione del polvinolo che si diffonde nell'aria, si pongono le lastre di piombo carbonatate entro un tronco di legno, che sta coperchiato e si bagna con acqua. Al di sopra del tronco sono due cilindri cannellati, tra cui si fanno passare dopo la bagnatura, indi si trasportano su piastre di zinco perforate e coll'orlo rialzato, che sta a modo di coperchio, alquanto sprofondate, entro tina di legno piena di acqua fino a coprirla. Un operaio smuove con una spatola le lastre di piombo, e ne fa separare la cerussa che fu stritolata nel passaggio fra i cilindri. Siccome una prima operazione non basta, si replica per due o tre volte, cominciando dall'azione dei cilindri. Si raccoglie la cerussa precipitata sul fondo del tino, si macina, e si purifica per levigazione, raccogliendo su altri tini la posatura della materia alterata che l'acqua porta con sè, ed in lasciandola deporre. In ultimo si prende con cucchiai la posatura, si spreme, si secca a calde in vasi piatti e non verniciati di stoviglie.

La biacca in paesi per essere impastata coll'olio essiccativo deve ridursi in polvere; operazione che riesce pericolosa allorchè si compie col mezzo di mulini, sagli e frullioni aperti e mal chiusi, per la facilità onde la sua polvere si diffonde nell'aria circostante. A togliere il grave inconveniente furono immaginate alcune macchine, tra cui daremo la descrizione di quella usata da Hemelinc e Bennepon. I pani e i pezzi della cerussa (fig. 22) sono fatti cadere

Figura 22.



da una tramoggia a sopra una tela senza fine b, d'onde fra doppio inviluppo sono trasportati in un incavo a come tronco c, d'onde scendono ad essere triturati nel vaso circolare e stringatore, intrappolato tra il manicotto e la mola conica girante di un mulino di ghisa d, come chiaro apparisce dalla figura. La biacca polverizzata cade successivamente su due setacci giranti a spazzole f g, entro i quali saggiare ad una separazione; le parti grossolane che non attraversano le maglie dei setacci sono spinte fuori e cadono in una cassa laterale g', mentre la polvere setacciata discende in un serbatoio h, dove si raccoglie secca, qualora si debba vendere in tale stato, oppure dove è mischiata con olio, allorchè si smercia impastata: tutto l'insieme del mulino dev'essere chiuso all'intorno affine di non avere dispersione di polvinolo, e la parte superiore è contenuta in una camera P, la quale comunica col mezzo del cannone n con una canna di camino o, nella quale è mantenuto un tiraggio d'aria, mediante un po di fuoco che si fa al di sotto. Ma perchè il polvinolo non si disperda in totale, è disposto entro la camera P un tubo forcacchiato m, da cui esce con certa forza del vapor d'acqua, il quale condensandosi avvolge il polvinolo, lo bagna, lo scioglie e lo fa precipitare.

Allorchè si vuole la biacca impastata, si deve versare olio di papaveri od olio di lino con un po' di essenza di trementina nel serbatoio h, se vuolsi in polvere, la trasmessa y deve scendere fino al fondo, e a raccogliere la polvere si toglie il coperchio i per estrarla.

Modificazioni di Hodgers al processo olandese. — Si dispongono stuoie o tele in una camera, con al di sotto alcuni vasi contenenti dell'acido acetico o dei liquidi inacetiti, ed altri con materie atte a fermentare spontaneamente, o per aggiunta di lievito. Sopra le stuoie ed i telai si mettono lastre di piombo piegate alla maniera di un V rovesciato, vicine, ma non al punto da toccarsi. Disposte le cose, si chiude la camera con cemento, si mantiene oscura, e tre volte per ogni giornata vi si introduce alquanto di vapore acqueo caldo, in modo da agevolare la evaporazione dell'acido acetico e da contribuire perchè la temperatura della camera si mantenga tra 20 a 25°. Occorrono tre settimane all'incirca affinchè tutto il piombo rimanga convertito in carbonato. L'acido carbonico vi può essere anche sviluppato più economicamente, facendo ardere del carbone in un braciere entro la camera di operazione.

Modificazione usata in Austria. — A Krems nell'Austria, e più tardi a Klagenfurt in Carinzia, e Felmahld presso Vienna, ed in Vienna stessa si fabbrica una cerussa la quale godette e gode anche riputazione per la sua perfetta candidezza. Per ottenerla si mette in opera piombo purissimo, derivante dalle miniere di Bleiberg in Carinzia e di Villach, ridotto in lamine sottili, piegate in due nel mezzo, tenute sospese da traverse entro casse di legno, con

tale precauzione che non tocchino con gli estremi ed il fondo ed le pareti della cassa. Ogni cassa è lunga da 1 m ad 1m,50 larga da 0m,30 a 0m,40, alta da 0,20 a 0,25, col fondo bitumato, su cui si colloca del grano e sua bagnato di aceto. Se ne mette da 90 a 100 entro camera che vuol essere scaldata, facendo in modo che nella prima settimana la temperatura si mantenga fino a 25°, nella seconda a 30°, nella terza a 45° e nella quarta a 50°. L'acido acetico è vaporizzato dal calore crescente, e nel tempo stesso la fermentazione dei grani d'orzo sviluppa l'acido carbonico occorrente. In cambio dei grani d'orzo vi si pongono talvolta dei frutti di poco costo acciaccati, o focaccie di pomi o di altri frutti spremuti.

La bellezza della cerussa ottenuta deriva parzialmente dalla purezza del piombo, il quale, dacchè non contiene del ferro, non rimane ingiallito da quel tanto d'idrato ferrico che si formerebbe qualora fosse impuro.

II. Metodo col piombo granulato.

Wood propose di valersi del piombo granulato in cambio di quello in lamine, introdotto in cilindri di piombo orizzontale, di forma oblunga, e che si fa girare intorno al proprio asse. Ha la lunghezza di 3m,50, il diametro di 0m,40, le pareti della grossezza di 0m,09, e si fa muovere colla rapidità di 45 a 50 giri per minuto. Verso il mezzo dell'uno e dell'altro fondo ha dei fori che si possono chiudere ed aprire, per mezzo de' quali l'aria può circolare liberamente. Insieme col piombo vi si versa dell'acqua affinchè ne rimanga inumidito, e si fa girare il cilindro per 5 ore tenendo chiusi i fori, per questo modo due terzi del piombo granulato sono trasformati in polvere. Si dà allora ingresso all'aria, con che il metallo essendo molto attenuato si converte rapidamente in idrato piombico, il quale poi è ridotto in idrocarbonato col mezzo di una corrente di acido carbonico, sviluppato da un apparecchio speciale. Si fa cadere la materia entro un tino e si stempera con acqua. Per via di decantazione si separa il piombo non intaccato, che cade al fondo, e si fanno passare in altri tini le acque che tengono in sospeso le particelle di cerussa, avvertendo che le più minute, ultime a precipitare, forniscano un prodotto più bello.

Modificazione al metodo descritto. — Grüneberg osservò che il metodo immaginato da Wood ha un difetto essenziale, consistente nel produrre una cerussa di un tono raro e rossigno, perchè nell'atto di fabbricarla si ingenera del perossido di piombo non trasformabile in idrocarbonato. Dimostrò la esistenza del perossido con sciogliere detta cerussa nell'acido nitrico diluito: ne ottenne una pentura di colore rosso, la quale trattata con acido cloridrico concentrato sviluppò del cloro nascente, capace di sciogliere l'oro, come appunto fa il perossido di piombo.

Per ovviare a tale inconveniente modificò il procedimento, valendosi di un cilindro magnino od orizzontale, di acciaio o di terra cotta, inattaccabile dagli acidi, ed avente nelle pareti interne pel lungo de' rialzi a costola od a linguetta, con cui rendere più molteplice il turcinare dei granelli del metallo, ed accelerare in di essi l'azione dell'aria. Nel cilindro il piombo è sottoposto a rotazione continua, introducendovi nel tempo stesso dell'aria atmosferica per mezzo di due fessure che sono verso il centro dei due fondi del cilindro, non che dell'acido acetico e dell'acido carbonico per via dell'asse tubulare, intorno a cui si fa girare il cilindro.

Col mezzo dell'azione concorrente dell'aria, dell'acido acetico e dell'acido carbonico, la cerussa si forma rapidamente, di modo che bastano otto giorni per una quantità di piombo a cui occorrerebbero otto settimane nel processo olandese, la temperatura occorrente è prodotta dallo sviluppamento del calore che avviene per la reazione chimica e per l'attrito dei granelli di piombo gli uni sugli altri. La cerussa che si estrae dal cilindro, si lava con soluzione diluita di antiacetato di piombo, ed è di una tale finezza che non occorrono nè la macinatura, nè la levigazione affine di avere il debito assottigliamento, e non si ingenera del perossido, perchè l'idrato di piombo che dapprima si forma, rimane tosto convertito in antiacetato e poscia in idrocarbonato.

L'ingresso dell'aria e dell'acido carbonico nel cilindro devono essere regolati con certe norme; se l'acido carbonico eccede, non producendo carbonato neutro, fa spumeggiare il liquido, il quale colla spuma intoppando i granelli del metallo ne impedisce l'ossidazione e quindi il procedere della reazione, l'acido acetico neppure deve esuberare, perchè il liquido deve avere reazione alcalina, della qual cosa fa d'uopo accertarsi, durante il lavoro, saggiandolo colla carta di curcuma che passa al bruno. Così, procedendo colla debita cautela, il latte di cerussa bianca facilmente, lascia scoperti i granelli di piombo, che rimangono perchè in istato di assorbire l'ossigeno di continuo e di trasformarsi in idrato. L'acido carbonico, per la buona riuscita, avrebbe da intervenire sempre in tale proporzione da non decomporre totalmente l'acetato basico, ma per tuttavia da produrre una separazione di cerussa corrispondente alla quantità del piombo che si va ossidando. Praticamente non è possibile di far camminare l'operazione nel limite preciso, per la qual cosa si deve cercare almeno che rimanga costantemente dell'idrato di piombo in eccesso, come è facile riconoscere dalla reazione alcalina del liquido, il quale idrato tutta-

volta deve essere asciutta, avendo la proprietà di ingiallire di giallo, dopo poche secondi, le vernici all'olio che si preparano colla cerussa.

Oltre a ciò, la cerussa, quando contenga dell'idrato di piombo in eccedenza, possiede un peso specifico eccessivo ed è perciò troppo densa. Ne consegue adunque la necessità di averla da togliere allorquando vi è di soprappiù, al quale effetto si fa agire dell'acido carbonico sulla poltiglia di cerussa, ovvero le si aggiunge tanto di acido acetico che, sommergendovi una cartabea di cerussa, si vegga che non imbrunisce. Ciò non può essere eseguito nel cilindro dell'operazione, e fa d'uopo trarne fuori il prodotto dopo alcune ore di ritenzione, avvertendo con una soluzione diluita di sottoacetato di piombo, se persiste il fatto di cerussa per decantazione dei grumoli di metallo che si raccolgono al fondo, trasportarli in un tino apposito, ed ivi trattarli con acido acetico diluito, o con una corrente di gas acido carbonico come fu esposto. Quando la poltiglia liquida sarà neutra, si lascerà in quiete, affinchè la cerussa si deponga, e si decanterà il liquido sottoacetato, che contiene del sottoacetato di piombo che si potrà mettere in opera facendolo entrare nel cilindro per contribuire alla formazione di nuova cerussa. Il nitrato si dovrà lavare copiosamente con acqua di precipitato, da cui si dovrà far uscire l'acqua intrappolata col mezzo di apparecchio a forza centrifuga.

Tale apparecchio non può essere come i comuni, che sono a perno pertugiato, dacchè la cerussa in istato di pasta, accalcandosi sulla tela lasciata nell'interno del tamburo, si opporrebbe al passaggio dell'acqua contenuta dalle parti non ancora asciugate ed in istato pastoso. Per ovviare all'inconveniente Grüneberg fece costruire un tamburo senza fori all'interno, ed avente trammezzi che partono dalla parete interna secondo la direzione dei raggi del tamburo. I trammezzi trasportano con sè la parte liquida che si va collocando, e che si separa dalla pastosa può passare nelle aperture di due mezzi. La cerussa rimane sulle pareti del tambuto in forma di una pasta densa, e l'acqua vi avvanza limpida e si versa fuori. Se mistra la cerussa, si pone in crisuoli e si fa seccare, prima all'aria libera e poscia nella stufa. Così procedendo rimane umida fino a che ne mescolasi cotta, onde sono evitati gli effetti nocevoli che la sua polvere produce sulla salute degli operai. Il lavoro, quasi per intero, si compie per via di macchine.

Esaminandola col microscopio non mostra di possedere quella struttura angolosa, al quale trasparenza, che sono i contrassegni di uno stato cristallino precedente, è in globetti tenuissimi, somiglianti a quelli della cerussa d'Olanda, di una grande opacità, per cui non solo si incorpora perfettamente all'olio, ma copre bene quand'anche sia in istrato sottile.

Modificazione di Chenot e di altri al processo col piombo raddolcito. — Chenot propone di ottenere il piombo col mezzo della riduzione, valendosi a tal uopo del ferro in ritagli e cenaglia, che si mette con una poltiglia di acqua acidulata e di solfato di piombo, derivante dall'arrostimento del solfuro del detto metallo. Ne risulta del piombo sommamente divisa, il quale esposto all'aria umida ed in istato nascente si trasforma, a termine di alcune settimane, in una bellissima cerussa. Non troviamo menzionato che Iacco osservarono i vapori di acido acetico, ma par sicuro che debbano avere parte, affine di rendere più sollecitamente all'effetto e per evitare l'imbarazzo dell'idrato di piombo, il quale, come ci è noto, torna nocevole alla bontà del prodotto.

Tornino Walker-Wood, Wetrich, Gossl, Traunsdorff, Holmann e Bolley descrissero pure altri processi differenti in qualche particolare da quelli notati nel presente paragrafo, ma sarebbe troppo lungo ne volessimo ritrarli per distesa.

III. Processo francese e di Clichy

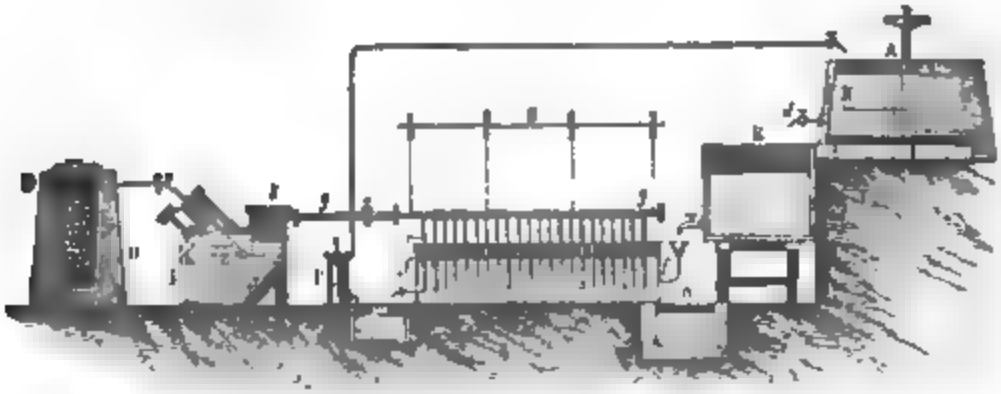
Fu inventato da Thenard nel 1801, e posto in esecuzione a Toisot da Brochot e Lesueur, indi a Clichy da Roard. Si fonda sul fatto notissimo che una corrente di acido carbonico, fatta gorgogliare in una soluzione di acetato basico di piombo, ne precipita del carbonato e rigenera l'acetato neutro, il quale, fatto digerire con altro ossido di piombo, riproduce l'acetato basico.

A Clichy procedesi col modo seguente: si aggiunge a poco a poco del litargirio in polvere all'acido acetico diluito, e si lasciano in contatto agitando finchè il liquido abbia assunto tanto da segnare 17 a 18° B., punto in cui contiene 4 equivalenti di acido per 3 equivalenti di ossido di piombo. Se allora vi si fa gorgogliare una corrente di acido carbonico, derivante dalla combustione del carbone o del coke, oppure dalla calcinazione di un calcare naturale, e per tal modo precipita il carbonato di piombo. Il dispendio nella operazione si riferisce al costo dell'ossido di piombo e dell'acido carbonico, perchè l'acido acetico rimanendo in gestato nuovo si riadopera indefinitamente a sciogliere altro litargirio, salvo quelle perdite inevitabili che avvengono nel maneggio degli strumenti, nel versamento dei liquidi, ecc.

L'apparecchio, rappresentato dalla fig. 23, secondo con quali disposizioni si procede nella fabbrica di Clichy. A è un ampio tino di legno, fornito dell'agitatore B C, che si pone in moto con opportuno meccanismo, nel tino si versa il litargirio in polvere e l'acido acetico, ovvero una soluzione di acetato neutro di piombo. Si fa digerire l'ossido con liquido, mantenendovelo sempre mediante l'agitazione, finchè si ne sia disciolto tanto che il liquido raggiunga la

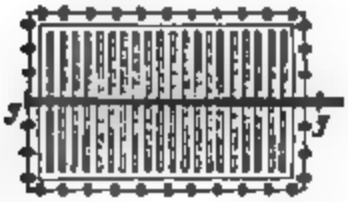
densità indicata di sopra. In allora si cessa dal mantenere in moto l'agitatore, si lascia che il liquido diventa chiaro a sufficienza, ed aprendo la chiavetta d si fa cadere nel secondo tino E, in cui, lasciato nuovamente in quiete, depone i corpi estranei che lo intorbidavano, e d'onde si fa passare limpidissimo, aprendo una chiavetta che è verso il fondo del tino medesimo, per la quale fluisce giù nell'imbuto sottoposto e va ad empiere fino ad una certa altezza il serbatoio *f f*.

Figura 23.



D D è un forno da calce in cui si cuoce della pietra calcare col mezzo del coke o del carbone comune, e d'onde perciò si svolge una corrente di acido carbonico. Il lavoro vi è continuo, un coperchio ne chiude la bocca, per cui il gas sviluppato dalla calcinazione è costretto ad entrare nel condotto *a* che comunica con una cassa b piena d'acqua. Nella cassa è una vite d'Archimede ad elice, talmente congegnata che, pel suo rotare rapido, assorbe l'acido carbonico entrato nel condotto *a*, e lo costringe ad attraversare l'acqua in cui sta immerso, ivi a lavarsi, indi, gorgogliando, pel liquido sovrapposto, a raccogliersi in k ed a passare nel condotto *g g*. Questo condotto è collocato (figura 24) al di sopra del serbatoio *f f*, sostenuto in S da una spranga di ferro

Figura 24.



e da aste verticali, e porta molte canne di rame, il cui numero può salire fino ad 300, le quali discendono perpendicolarmente e si sprofondano fino verso al fondo del serbatoio, il quale è fornito di coperchio con tanti fori quante sono le canne che lo devono attraversare. Allorchè il numero delle canne è di 300, il serbatoio ha 6m,05 di lunghezza, 2 metri di larghezza e 0m,90 di altezza, e si empie del liquido fino a 3/4 della sua profondità; le canne di rame si immergono per 0m,36 nel liquido del serbatoio. Le canne portano l'acido carbonico che si lavò in b, e lo conducono a gorgogliare nella soluzione di acetato basico, dove in breve determina la formazione del carbonato di piombo che ne precipita. A capo di 12 ore la precipitazione è a termine, per cui si deve cessare il gorgoglio dell'acido carbonico e lasciare il liquido in quiete acciò sedimenti, poscia si apre la chiave che è al fondo del serbatoio, e il liquido (che è una soluzione di acetato di piombo neutro a 12° B.) cade in m. d'onde, col mezzo della tromba P, viene assorbito e spinto nel tino A a reagire con altro litargirio, ed a riconvertirsi in acetato basico per l'operazione successiva.

Spillata la soluzione d'acetato neutro dal serbatoio *f f*, vi resta nel fondo la pesatura di carbonato di piombo in forma di poltiglia, la quale per mezzo di un ampio foro, che sta chiuso con turacciolo adatto, durante la reazione, cade nella cisterna O, quando ciò si conguisca, deve essere sollevato il coperchio che copre il serbatoio. Si versa dell'acqua in questo per lavarne il fondo e si raccoglie eziandio in O, facendola ivi mescere colla poltiglia dapprima cadutavi, e poi si lascia in quiete, acciò la pesatura precipiti, non gettando il liquido sovrapposto, ma portandolo nel tino A. Si rilava il carbonato di piombo affine di togliere l'acetato neutro di cui fosse imbevuto, si fa seccare in orciuoli di terra non verniciata o di gesso, senza macinarlo e levigarlo precedentemente, e ivi si lascia a seccare per averlo in pani che si mettono in commercio. Taloue propose di valersi del nitrato di piombo in cambio dell'acetato,

e l'affitto rimane egualmente, sia ignorato se la proposta fosse stata mai esperimentata su qualche grande fabbrica.

Pelin fece annunziare che nel processo di Chaby la cerussa non è di composizione uniforme durante la vasta fase della fabbricazione quella che precipita da principio, allorquando, cioè, la soluzione è concentrata e l'acetato è tribasico riesce pesante opaca e non diserra per la proprietà della biacca cinabrese, mentre l'altra che si forma verso la fine, allorchè la soluzione è indebolita e contiene un misto di acetato neutro e bibasico riesce meno densa meno opaca, si conserva a lungo sospesa nel liquido, e copre assai meno della buona cerussa comune. Mescolandosi, resta in essa i due prodotti, se ne ha un tutto che non possiede le qualità fisiche, la compattezza chiarezza ed il valore industriale che si cagionano la cerussa.

Per ovviare a tale inconveniente, Pelin consigliò di sottoporre alla soluzione dell'acetato di piombo, attraversata dall'acido carbonico, tanto di ossido di piombo quanto ne va prendendo in misto d'idrocarbonato e per ricavare a tale effetto consigliò la disposizione in modo che la soluzione della acetato, in modo continuo, passi da un tino all'altro all'incontro dell'andamento del gas acido carbonico, e così vada saturandosi di ossido di piombo per ritornare d'onde parte non esclusivamente contenuta, e depositando in tino attraversando le cerussa formatasi in mezzo ad essa. Da Lannoy e Bruno applicarono gratuitamente nella loro officina il metodo di Pelin, e variando la densità della soluzione e la temperatura, riuscirono ad ottenere cerussa pesante e cerussa leggiera a volontà.

La cerussa di Chaby, essendo fabbricata in condizioni molto diverse da quelle che vedemmo nel processo olandese, possiede qualità pur diverse dalla cerussa di Olanda, poichè copre meno, per essere meno opaca, ed indurendosi è di un bianco più puro, più vivace, più fresco e si mescola più facilmente dell'altra. Tuttavolta, qualora si operi a seconda di quanto ha indicato da Domas, cioè a temperatura molto bassa e con una soluzione molto concentrata di sottoacetato di piombo, la cerussa di Chaby acquista un grado maggiore di opacità e si accosta più da vicino a quella di Olanda.

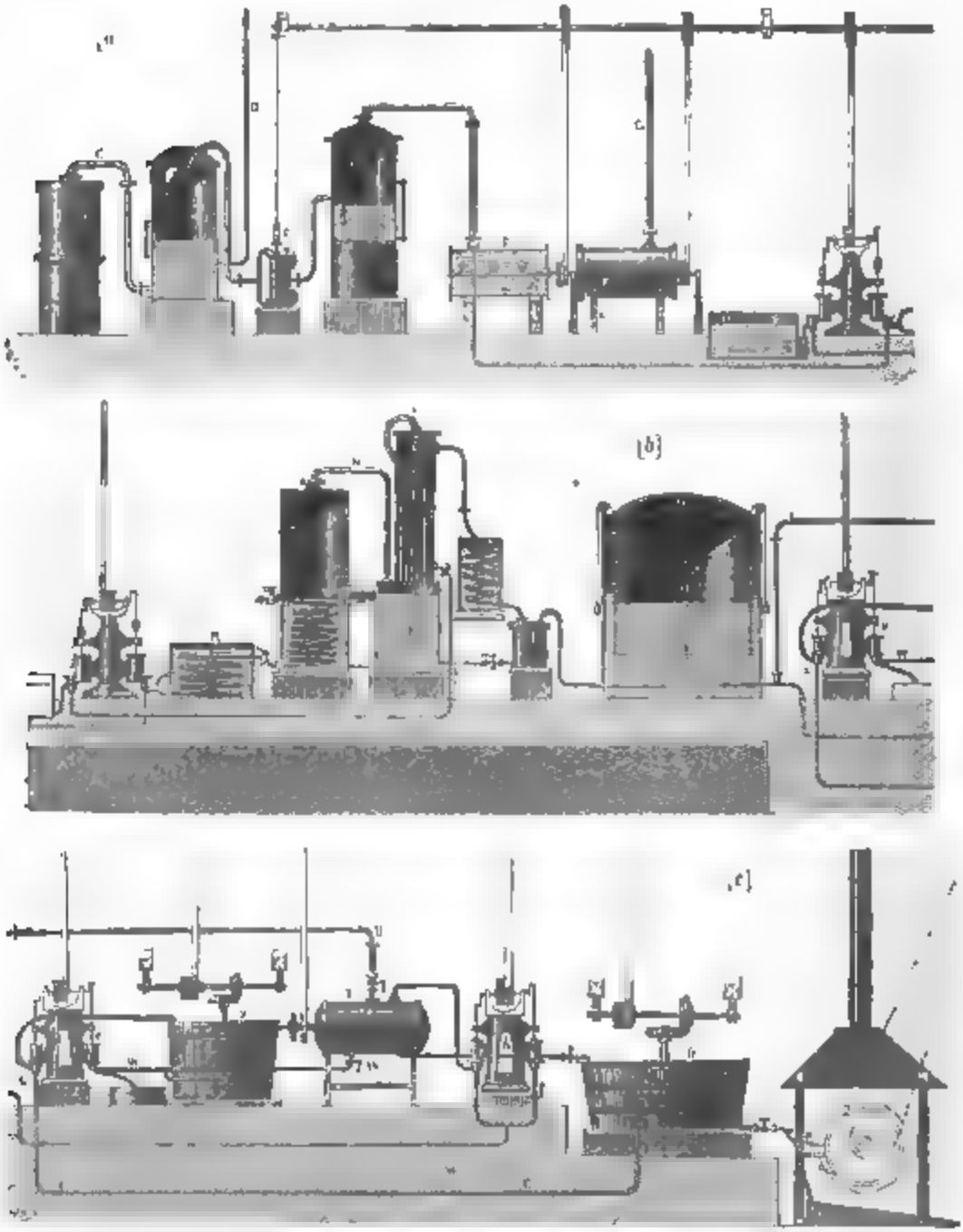
Bernard verificò che il carbonato neutro di piombo anidro, posto in contatto dell'acetato basico di piombo, si converte rapidamente in idrocarbonato, e tale osservazione lo condusse come avvenga, che nelle grandi fabbriche l'acido carbonico non agisca sull'idrocarbonato con cui si trova in contatto, e perciò nel fabbricarlo, per quanto il gas abbondi, non si abbia mai la formazione di carbonato neutro di piombo.

Modificazione fatta da Ouvrard al processo di Chaby. — Ouvrard perfezionò il processo descritto ritraendone un prodotto, il quale è assai più simile a quello d'Olanda. Dapprima si valse dell'acido carbonico ricavato da un carbone col mezzo dell'acido solforico e cloridrico. Poscia, migliorando il sistema circa alla produzione dell'acido carbonico, trovò conveniente in ciò, per l'economia di sostituirlo dalla combustione diretta del carbone, in cui diversa una corrente di aria tale da evitare parzialmente la formazione dell'ossido di carbonio, indi combinare il suddetto acido con un carbonato alcalino per intermezzo pure mediante la decomposizione del bicarbonato formatosi. Nel volume precedente descrivemmo così sommariamente operazione credo Carbonico acido, chiamato, ora riserveremo sull'argomento, trascrivendo la figura che ne rappresenta l'apparecchio completo.

A è un fornello in cui si brucia il carbone (fig. 25 a), costruito di mattoni refrattari contenuti in una camicia di lastre di ferro. La bocca per cui l'aria è introdotta nella grata deve avere tali dimensioni che il volume di questa non si trovi scarso rispetto alla proporzione del combustibile. Il forno è composto con un refrigerante cilindrico B, pieno di acqua al di sotto della metà, e che dev'essere rinnovata di continuo, facendola entrare per mezzo del tubo D affine di mantenerla costantemente fredda. Vi è montato un cannello di vetro dal lato che guarda il fornello, ed in comunicazione coll'interno del refrigerante affine di sapere l'altezza dell'acqua. Col mezzo di un tubo piegato, e che ha una due capi a forma di imbuto, il cilindro B è posto in comunicazione col corpo di tromba E, il cui stantuffo muovendosi produce l'aspirazione dei gas sopravvenuti dalla combustione e li costringe a gorgogliare nell'acqua del refrigerante stesso. Il moto della tromba è tale, che aspirando i gas da un lato li spinge poscia per un altro tubo e condotti nel recipiente F, a cui fanno capo altri fornelli uguali al descritto. Ivi pure il gas si lava, per essere sospinto per varii cilindri orizzontali FF' forniti di agitatori e comunicanti fra di loro per via di tubi curvi con bracci disparti, tantochè il più breve è situato nel primo cilindro, ed il più lungo entra nel successivo e si discende fino alla parte inferiore. Ciascuno de cilindri orizzontali contiene una soluzione di un bicarbonato di soda della densità di 9° B e fredda, in l'acido carbonico si fissa trasformando il sale alcalino in bicarbonato, mentre l'aria e gli altri gas superflui o non assorbiti si sprigionano pel tubo G che sorge dall'alto dei cilindri orizzontali F. Allorquando la soluzione alcalina ha saturato del gas acido carbonico, si fa cadere nel serbatoio H, d'onde la tromba I la spinge per sospingerla nel condotto K che la guida nel apparecchio M (fig. 26 a), le cui disposizioni sono molto complicate. Consta di un serbatoio cilindrico F, che comunica colla parte superiore dei ci-

lindro *d*, contenente una serie di tubi verticali che n'empiono in parte la capacità. Il bicarbonato di soda condotto pel tubo K entra nel cilindro *d'*, ed occupa lo spazio intrapposto fra i tubi, si inalza per via del

Figura 25.



tubo L fino alla parte superiore di *d* e scaturisce dall'alto del medesimo tubo L, zampillando per la testa di aspersorio e cadendo abbasso entro i tubi verticali, fino a raccogliersi nel sottoposto recipiente

F. Di qui passa in M, dove viene mandato fino alla ebullizione col mezzo di serpentino apposito, per cui circola del vapore caldo. Il bicarbonato decomponendosi perde la metà dell'acido carbonico, il quale, insieme col vapor d'acqua, che si svolge dal liquido bollente, si incammina poi condotto N e si raccolga nella parte superiore di d, cadendo poi per via del tubo verticale in verso contrario del liquido freddo che si discende. Per tal modo rimane refrigerato, mentre comunica un certo grado di calore alla soluzione del bicarbonato che discende per andare poi a scomporsi in M. Il gas esce poi condotto intanto di d e circola nel serpentino posto a canto, dove finisce di raffreddarsi, si lava nel piccolo recipiente P, d'onde passa in un gasometro, quale si vede in a.

L'acido carbonico così preparato è puro e non contiene acido solfidrico, e può adoperarsi tanto per la preparazione della cerussa quanto per quella delle acque gasose (vedi vol. III, pag. 700).

La figura citata ci rappresenta la disposizione dell'apparecchio in cui reagiscono i produttori della cerussa. Il gas, lavato nell'ultimo vaso P, va a raccogliersi nel gasometro a (fig. cit. 6 1), da cui esattamente per mezzo di un tubo, il quale, fuori del gasometro, si biforca in due diramazioni C e S, la prima delle quali comunica direttamente col tamburo orizzontale T (fig. cit. [illegible]) e la seconda colla tromba aspirante e premente b, che poi suo mezzo la massa di gas dal gasometro. Il tamburo contiene acetato tribasico di piombo, che riceve col mezzo della tromba V, ed è fornito di un agitatore. Detta tromba è posta in comunicazione per mezzo del condotto W colla bottiglia X, nella quale da prima si versa acetato neutro di piombo, ovvero si fa arrivare quello che risulta dalla formazione della cerussa, ed in cui si muove un agitatore per mantenere mescolata la soluzione dell'acetato con litargirio che si aggiunge affinchè si sopraccarichi l'acetato tribasico. La tromba deve essere fatta di legno e resa impermeabile con mastice opportuno. Entro il tamburo T incontrandosi la soluzione dell'acetato tribasico e l'acido carbonico avviene la formazione rapida del prodotto, il quale in forma di [illegible] si fa scendere poscia nel tino b, munito pure fornito di agitatore, finchè si trova in un certo punto, la cerussa sono depositi al fondo, ed il liquido soprannuotante sia chiaro, si apre la chiave incisa al tubo c e che si [illegible] dall'alto, e facendo giuocare la tromba V si entra il liquido mentovato per farlo passare nell'altra tinozza X. Così tenendo si versa dell'acqua in b e si muove l'agitatore affinchè la cerussa si sciolga e si lavi, poi si fa passare in altro tino, somigliante a b, e che non è rappresentato nella figura, in cui aggiunge al suo secondo lavacro, in ultimo si aggiunge una tenue quantità di carbonato di soda affine di decomporre le ultime tracce di acetato che sono aderenti alla cerussa. Dal tino in cui soggiacque all'ultimo lavacro, la cerussa si forma di poltiglia affiorata, sprovvista una chiave posta al fondo, sale con data velocità sopra un piano inclinato ed entra in una specie di trunco e per essere discendente in apparecchio convenuto, il quale consta di un cilindro orizzontale metallico girante col mezzo di pulleggie, ed avente vuoto l'asse f, per cui si fa entrare il calore prodotto dalla combustione di bracia a gas. Al trunco in cui discende la poltiglia fa parete da un lato un mezzo cilindro, il quale movendosi a incontrando continuamente nel suo giro la poltiglia di cerussa, ne ne spalma, e, coperto di tale spalmatura, compie una rivoluzione, tempo sufficiente perchè la cerussa si disseccha. La cerussa così disseccata incontra un raschiatoio che la stacca, la fa cadere abbasso, dove scendendo per un passo inclinato passa nel barile sottoposto entro cui è impaccatamente. L'apparecchio di disseccazione è tutto chiuso all'intorno da una camera a cupola od a cammino, affinchè la polvere che si solleva non si diffonda all'esterno e non offenda gli operai.

Modificazione di Phillips. — In questa modificazione al processo fondamentale di Circhy si mette in opera il carbonato di piombo naturale, che si calcina entro storte cilindriche di ghisa o di argilla. Dalla calcinazione si hanno del ossido di piombo come residuo, che si fa poi macerare con acetato neutro, per avere dicotto in acetato tribasico, e dal gas acido carbonico, che si dirige per saturazione, e si spinge con una corrente di vapore in una soluzione di acetato tribasico, a precipitare la cerussa.

Macinatura della cerussa di Circhy, usata a Lille. — Nella fabbrica di Lefebre di Lille si macina pure la cerussa entro molte con moto orizzontale di ingrano bianco, contenente un tamburo metallico che si tiene chiuso perfettamente una forma ad [illegible] interno, e pure girante e che la discende orizzontalmente girando per mezzo, sopraccarichi alle due molte un apparecchio di aspirazione per aspirare i pezzi di polvere grossolana, che poi deve essere sottomessa colla macinazione. Inoltre molte è limitata all'intorno per via della forza centrifuga la farina di biacca, la quale cade e si raccoglie al basso, d'onde passa in un frullone contenente un secondo a doppia chiusura, da cui scende staccata entro carro a ruote capace di contenerne fino a 1200 chilogrammi. Non si taglia il carro di sotto al frullone che negli intervalli in cui il molino è fermo e la polvere è pesata, e la scaricare in gonfio di forza.

Per mescolare la cerussa coll'olio che si aggiunge in proporzione di 7 ed 8 per cento, si fa uso di una specie di madia meccanica, in cui si muove un ordigno da impastare, fino ad un bracciale che è mosso da un albero. Avuta la pasta, per meglio riuscire

alla incorporazione, si fa passare fra tre cilindri macinatori.

IV. Processo inglese.

In alcune fabbriche d'Inghilterra si prende il litargirio quale proviene da la fonderia, e si macina con 1 per 100 di acetato neutro di piombo in soluzione, in modo da averne una polvere umida, che si stende su lastre metalliche, facendovi scorrere sopra di continuo un rondò scannellato che la smuove e la rimescola. La polvere è contenuta in uno spazio circoscritto entro cui si fa entrare una corrente di acido carbonico col mezzo di ventilatori aspiranti e respingenti. L'acido carbonico è prodotto o dalla combustione del coke o dalla calcinazione della pietra da calce.

È un processo che fornisce dei buoni risultati e che si può mettere in opera in quei paesi ove il bitumeno è a prezzo bassissimo e la forza meccanica torna di poca spesa.

Altro processo a mezzo del litargirio. — Benson e dopo di lui Wolmar immaginarono alcune modificazioni al processo inglese, consistenti nel prendere il litargirio finamente macinato e ridotto in poltiglia chiara con acqua ed 1 per 100 di acetato neutro di piombo, nell'introdurlo in un lungo cilindro di legno orizzontale che si fa girare lentamente intorno al proprio asse, nello spingere pel vuoto de l'asse una corrente continua di acido carbonico, che passa entro il cilindro per mezzo di fori nella parete dell'asse medesimo. Con tale disposizione rinnovandosi di continuo la superficie del litargirio, ed abbattendosi nell'atmosfera di acido carbonico, succede con rapidità la reazione, per cui l'acetato neutro che si converte in tribasico sciogliendo porzione del litargirio, assorbe l'acido carbonico e precipita in cerussa, per tale precipitazione rifacendosi l'acetato neutro, questo agisce su altro litargirio e ritorna in tribasico, in cui succede a tra reazione dell'acido carbonico, e così va continuando finchè tutto il litargirio rimane convertito in cerussa. Siccome poi non tutto l'acido carbonico verrebbe assorbito nel primo cilindro, gli si fa succedere un secondo ed un terzo con comunicazione dall'uno all'altro, affinchè nel susseguente il gas superfluo incontri nuova poltiglia di litargirio per vi assorbire e non averne una perdita inutile.

Siccome durante l'operazione una parte dell'acqua si disperde in vapore, fa d'uopo che se ne aggiunga di tempo in tempo tanto che basti per mantenere la mescolanza in istato semifluido. A capo di alcuni giorni tutto il litargirio è trasformato in cerussa, che si fa macinare e indi si pone a mercato.

Grunsberg modificò il processo descritto, e la modificazione consiste nell'introdurre nei cilindri il litargirio unitamente con piombo granulato, e questo in proporzione del 50 per 100. Il metallo giova per la sua granulazione a ridurre la cerussa in polvere finissima di mano in mano che si produce, oltre a che, ossidandosi, partecipa alla formazione del prodotto, svolge del calore, ed agevola la reazione in modo che dura la metà del tempo che occorre col litargirio solo. La cerussa ottenuta non ha d'uopo d'essere macinata, si incorpora facilmente coll'olio e copre benissimo.

Si osserva che valendosi del litargirio nel processo di Benson modificato a noi, la cerussa conseguitane ingrossa prontamente all'aria, allorchè è incorporata coll'olio. È un inconveniente che le è trasfuso dall'ossido di rame che contiene, e che si manifesta specialmente quando all'olio si aggiunge dell'essenza di trementina per rendere più fluida la vernice. La essenza agisce come riducente sull'ossido di rame, e lo trasforma in protossido, d'onde l'ingrossamento, la stessa cerussa con sue sole rimane bianca lungo tempo.

Per avere adunque un prodotto non difettoso da questa lita farebbe d'uopo far digerire il litargirio, finamente polverizzato, con una soluzione diluita di carbonato d'ammoniaca, la non che le manipolazioni occorrenti tornerebbero lunghe e dispendiose, e sarebbe da preferirsi piuttosto un litargirio derivante da piombo puro. Nondimeno Grunsberg trovò modo d'impedire l'ingrossamento della cerussa contenente del rame, trattandola col carbonato di soda, il quale converte il sale di rame in carbonato, e in tale stato con soggiace più alla riduzione in protossido per opera dell'essenza di trementina o dell'olio di lino, e perciò non ingrossisce.

V. Processi per reazione sui carbonati e sugli idrati alcalini.

Prendendo a fondamento della reazione, per ottenere la cerussa, la forza decomponente di un carbonato o calce sopra certi composti di piombo, si hanno da prodotti i quali, sebbene facciano l'ufficio della cerussa comune, nondimeno ne differiscono per la composizione, poichè, invece di corrispondere ad un idrocarbonato, sono costituiti da un sottosale ad acido forte.

Metodo di Patterson, dal cloruro di piombo. — Si prende galena, pura per quanto sia possibile, si riduce in polvere finissima e si tratta entro caldaie di piombo, con acido cloridrico concentrato quale si ha dagli apparecchi delle officine in cui si fabbrica la soda artificiale. Nella reazione tra l'acido e il solfuro di piombo si svolge copiosamente dell'acido solfidrico, il quale non si deve perdere come inutile, poichè facendolo abbruciare entro apparecchio atto ne camere di piombo in cui si fabbrica l'acido solforico, se ne ha dell'acido solforoso. Frattanto in-

mane come prodotto fisso il cloruro di piombo, che si fa sciogliere nell'acqua bollente e poi si decompone anche calda con acqua di calce, in proporzione che si trovino a fronte un equivalente del composto piombico con un po' meno di equivalente di calce. Ne precipita un miscuglio di piombo che possiede a un dipresso le proprietà della biacca. Le partiti particolarità del processo furono descritte da Pattinson nel modo seguente: si tratta la galena con acido cloridrico concentrato e bollente, finché si abbia reazione; si decanta il liquido chiaro, e mentre bolle a caldo, si versa entro il quale depone cloruro di piombo nel raffreddare. L'acqua madre, ricca di acido cloridrico, si riporta sulla galena non intaccata, e si ripete da, a formare nuovo cloruro di piombo. Raccolgono il cloruro cristallizzato dal liquido, si lava con acqua fredda a privarlo del ferro, se ne mettono da 6 a 7 chilogr. entro una centrifuga da 4 a 5 ettolitri di acqua scaldata a bollizione col mezzo del vapore, ed agitando affinché il cloruro vi si discolga, e quando l'operazione sia condotta a dovere, si avranno 12 gr. di composto piombico per ciascun litro di acqua. In altro tino si sciolgono della calce a saturazione in acqua a temperatura comune, e si mescolano a volumi uguali della soluzione di calce fredda e della bollente di cloruro di piombo, con che si hanno le condizioni necessarie perchè l'eccesso di calce si trovi a reagire con l'eccesso di cloruro piombico. Si muove rapidamente l'agitatore a rendere più intima la reazione, e si precipita l'ossicloruro di piombo di grande bianchezza, in particelle molto minute, amorfe, insolubili, che si pone a sgocciolare e a seccare. Quella specie di cerussa che si ottiene per tal modo ha più corpo e copre meglio della cerussa comune, ma non potrebbe fabbricare che in luoghi in cui si abbia la galena con facilità, e l'acido cloridrico a prezzo bassissimo. L'acqua che si adopera deve essere priva, al piombo, di solfati e carbonati.

Processo del solfato di piombo. — Varie chimici ed industriali fecero esperimenti per trasformare il solfato di piombo in un solfosolfito che, a somiglianza dell'ossicloruro, può largire le veci di cerussa, ed in ispecie se ne desiderò cura non lungi in cui fabbricandosi l'acetato di allumina per la tintoria e la stampa di certe stoffe, si ha come residuo il solfato di piombo, da cui non saprebbesi ricavare un partito migliore.

Payen provò in grande la trasformazione del solfato suddetto in solfosolfito, decomponendolo a freddo col mezzo di una soluzione di carbonato di ammoniaca greggio, della densità di 5 a 6° Baumé. Siccome è importante che si abbia il solfato di piombo in stato di minuta divisione, acciò il carbonato ammoniacale raggiunga prontamente, perciò, eseguita la mescolanza colla soluzione del carbonato, la fece rimovere entro un cilindro girante munito con palle di ghisa, trasmettendo a mescolanza finita col farla entrare per uno dei capi dell'asse vuoto, mentre pel capo opposto si esce per questa porzione che è abbastanza sottile da passare le maglie fine di una rete metallica, tesa sopra un cerchio, a formarle un diaframma perpendicolare all'asse. Le parti più grossolane, rimanendo nel cilindro e girando colle palle di ghisa, vengono poi assorbite, sendosi fino a potere in ispecie passare per la rete metallica. Il latte di cerussa raccolto al di sotto del cilindro, lasciato deporre, fornisce il solfosolfito in forma di precipitato, mentre l'acqua sovrastante, decantandola e ponendola a svaporare, restituisce il sale ammoniacale convertito in solfato.

Posteriormente si sostituì il carbonato di soda a quello d'ammoniaca e si fece uso di mulini sovrapposti al cilindro girante, si ottiene la cerussa per la doppia decomposizione come fu detto, ed il prodotto, dopo essere stato lavato, ricevo una giunta di 1 per 100 di acetato tribasico di piombo, poi si distribuisce negli essiccatoi e si secca nella maniera comune. Impiegando acque madri, contenenti il solfato di piombo si tiene conto delle prime, per evaporarle ed estrarne il sale, mentre le meno cariche si adoperano come lavacro in una operazione successiva.

Altro processo del solfato di piombo. — Farsi di Nuova York si valse del solfato di piombo preparato a bella posta per ottenerne una cerussa. Lavorando il minerale di galena e di altro campo se pochi ne e le calcina al rosso si fanno a riverbero nella solita maniera. L'ossido risultato deve essere privo, al possibile, di rame, ferro, zinco ed altre materie estranee, e si fa sciogliere in acido nitrico diluito (1 parte dell'acido a 36° B. e 3 parti di acqua) entro recipienti foderati di lamine di piombo duro, o smaltati o di porcellana. Se ne ottiene nitrato di piombo, il quale si decanta in altri vasi ed a cui si aggiunge dell'acido solforico, in proporzione sufficiente per precipitare quasi tutto il piombo, essendo opportuno che rimanga una tenue quantità non decomposta di nitrato, perchè se si ne lasciasse intanto libero non rimanga traccia di acido solforico, dovendo adoperare per la sostituzione di altro ossido di piombo, non potrebbe agire nel debito modo, qualora contenesse dell'acido solforico.

Se si vorrebbe di ossido di piombo si versa del piombo metallico, per disciogliere nell'acido nitrico si dovrebbe trasformare in una specie di spugna versandolo liquefatto nell'acqua fredda, ovvero farlo espandere, a seconda del metodo noto per la fabbricazione del shrapnel. Il solfato precipita rapidamente dal liquido in cui si formò ed avendo struttura cristallina non potrebbe servire come cerussa se non sottoponendolo all'operazione che stiamo per dire.

Dopo essere stato lavato si versa in forma di poltiglia entro caldaie contenente una soluzione alcalina con preparazione tale dell'alcali (che può essere caustico o carbonatato) che se ne abbia il 3 per 100 riguardo al solfato. Si produce per tal modo il sottosolfato, che si lascia deporre, si trasporta in tini, si lava e si fa seccare in quella forma che è più desiderata dal commercio.

Delafield trasforma direttamente il nitrato di piombo in carbonato, valendosi del carbonato di potassa, e compie la reazione facendo bollire la mescolanza col mezzo del vapore.

VI. Processo per soluzione in un alcali caustico.

Spence tentò di trasformare in cerussa varii materiali piombiferi, che al presente sono considerati senza valore, valendosi o di minerali o di residui, dai quali non si potrebbe avere il piombo se non in istato di tale impurità da non potersene far uso per la cerussa, con uno dei processi descritti fino ad ora. Dapprima fa d'uopo che si trasformi il piombo in ossido od in carbonato se mai non lo fosse, procedendo col mezzo della calcinazione, o con altro de' mezzi che si crede adatto. Ossidato per tal modo il metallo, si fa macerare o bollire in una soluzione di soda o di potassa caustica, l'ossido o il carbonato di piombo vi si dissolve, e compiutamente formando un liquido scolorito, mentre rimangono indisciolti gli ossidi di ferro, di rame e di zinco.

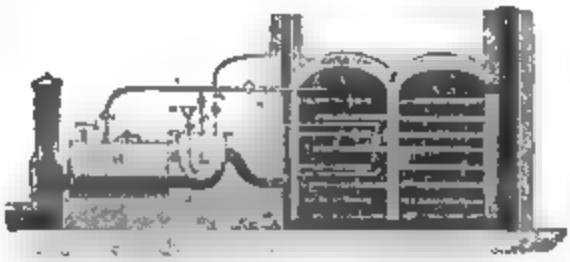
Nel liquido decantato si fa passare una corrente di gas acido carbonico, che vi produce immediatamente un precipitato d'idrocarbonato di piombo o di cerussa, la quale dev'essere lavata per toglierle il carbonato alcalino aderente e indi posta a seccare. La soluzione alcalina, resa caustica di nuovo col mezzo della calce viva, può servire per una operazione successiva, e così di mano in mano.

VII. Processo per via di pressione.

È un metodo nuovo che si può considerare come una modificazione al processo di Clichy, ed in cui si può far intervenire la pressione come elemento di più sollecita operazione. Fu sperimentato da Mayor Wright e Jews, e le disposizioni degli apparecchi sono quali le rappresentano le diverse figure che verremo citando.

La figura 26 mostra una sezione verticale dell'intero apparecchio in cui si eseguisce l'operazione. C' è una fornace entro cui si fa ardere del carbone di legno e che si alimenta da se stessa col mezzo del serbatoio sovrapposto D', che si mantiene pieno di combustibile. Al di sotto della grata del forno si vede un condotto E, per cui si fa entrare l'aria col mezzo di un ventilatore con data pressione, affinché la combustione continui regolare e non interrotta. I gas uscenti dal forno C' si sprigionano per mezzo di un condotto G, e in F vi ha una valvola per cui è regolata la corrente dell'aria, affinché non affluisca in copia soverchia sul combustibile. Il condotto G, nel quale passano i gas della combustione, attraversa la caldaia quadrangolare H a certa altezza dal fondo, e dopo uscitone si allarga per ricevere a perfetta tenuta la caldaia a fondo emisferico L, e di lì restringendosi di nuovo procede innanzi per mettere capo nella prima camera di reazione A. La caldaia H è tutta chiusa, sul coperchio porta una valvola di sicurezza ed un foro d'uomo che si apre soltanto allorché si deve nettare nell'interno, è piena di acqua fino ad una certa altezza, il cui vapore si svolge per mezzo di una gran canna I, inserita pure nel coperchio e che mette capo nella suddetta camera A. L'altra caldaia L contiene dell'acido acetico che vi si versa col mezzo del caricatore M a imbuto e a chiave. Può comunicare colla canna I a mezzo di un tubo K a chiave e trasmette il vapore acetico nella camera A mediante una canna N O.

Figura 26.



L'acqua della caldaia H essendo scaldata dal gas della combustione che passano per entro il condotto G, si fa bollente, e il vapore che si forma esce pel condotto principale I, il quale ad un certo punto porta una diramazione discendente, che si piega nel fondo ad angolo retto, ed ha due bracci inserti, come si vede in *bb*: per queste vie il vapore è introdotto nella camera A. In seguito al massiccio in cui stanno le due caldaie si vede un camino P in cui s'introducono i gas della combustione, porta due registri, uno in alto e l'altro in basso, ed a seconda che sia chiuso l'uno o l'altro, i gas od escono fuori pel camino, ovvero si svolgono per le camere A A'. Tali camere sono a volta O O, sono divise da un muro D, hanno tra le due volte una comunicazione T, che si chiude o si apre a norma del bisogno e lasciano uscire i gas e vapori superflui pel camino *dd*, mediante due aper-

ture c' c', una in alto e l'altra in basso, e ciascuna con registro che si apre e si chiude.

Dai muri della prima camera A sporgono alternatamente de' piani tronchi, pertugiati a riscontro alterno, e nella seconda A sono de piani continui, da un muro all'altro, pertugiati come i precedenti. Sopra i piani accennati si dispongono le lastre di piombo da trasformare in cerussa.

Allorchè si comincia l'operazione, si fanno entrare nella camera A i gas della combustione, formati da un misto di acido carbonico, di azoto e di ossigeno residuo che incominciano a scaldarla, dovendosi avere una temperatura di circa 60°, ed in appresso s'introduce il vapor d'acqua, acciò tra ossigeno e vapore il piombo metallico si vada convertendo in idrato di piombo. Venendo poi i vapori acetici dalla caldaia L, l'idrato si trasforma in acetato basico, che toste l'acido carbonico della combustione converte in idrocarbonato o cerussa. I vapori acetici discendendo dall'alto della volta O si diffondono per la camera, circolando tra i piani alterni ed i loro pertugi, e i gas della combustione interclusi fra i due registri del camino P si introducono per l'apertura R e circolano, come abbiamo detto dei vapori acetici. Uniti insieme, passano dal basso al di sotto della camera seguente A' e salgono pei fori dei piani sovrapposti, per indi uscire dall'apertura C' superiore che ha il registro a valvola aperto.

Così continuando per varii giorni, si ha il piombo metallico ridotto in cerussa con economia notevole di tempo, poichè si riesce alla piena trasformazione nello spazio di 15 a 20 giorni, mentre coi metodi comuni occorrono circa tre mesi.

È da avvertire che la quantità del vapore introdotto dev'essere sempre proporzionata in maniera che la cerussa si mantenga asciutta di mano in mano che si produce, qualora fosse in copia soverchia si condensarebbe sulle lastre di piombo, e gocciando al basso, le andrebbe lavando. Non dev'essere neppure in misura troppo scarsa, dacchè in questo caso la reazione non procederebbe colla necessaria sollecitudine.

Gli autori del processo che stiamo descrivendo, per evitare i lavacri colla cerussa, e così il pericolo di apportare nocumento alla salute degli operai, immaginarono di togliere dal prodotto quel tanto di acetato che vi suole rimanere commisto e per cui si deve lavare, valendosi di una corrente di gas ammoniaco, il quale separa l'idrato di piombo dall'acetato e forma acetato d'ammoniaca. Dopo l'azione del gas ammoniaco scaldando coi gas della combustione le due camere, il sale ammoniacale è costretto a vaporizzare e portato via, onde si ha in ultimo la cerussa pura, la quale è poi macinata e ridotta in paste secondo le abitudini consuete.

Allorchè vogliasi ottenere il prodotto in più breve periodo di tempo, si deve agire per via di pressione, entro la stessa camera di reazione, che perciò devono essere costrutte con grosse pareti ed a perfetta tenuta.

La figura 27 fa vedere qual sia la disposizione di una camera A A, quando si vuole operare coi gas o vapori compressi. E è una valvola di sicurezza, ed E' è una chiave pure a valvola per regolare la pressione interna, B' B' rappresenta una serie di tubi sullo stesso piano, i quali nella parte che sta nella camera sono piegati in modo da formare de segmenti orizzontali e paralleli, in cui circola vapor d'acqua od aria calda, ed i gas derivanti da una fornace C'; e sui segmenti che formano nella camera si dispongono le lastre di piombo da convertire in cerussa. Comunicano con un camino in D, pel quale però non hanno sfogo se non allorchè sferrino la valvola della chiave a reflusso G, la quale comunicando col tubo E' li fa incamminare entro la camera, acciò vi agiscano sulle lastre di piombo. Per tal modo i gas della combustione e il vapor d'acqua giovano per riscaldare la camera e mantenerla calda, e nel tempo stesso cooperano alla reazione. Ciò non toglie che quand'anche si vogliano lasciare a libero sfogo pel camino D, non si possa introdurre acido carbonico e vapor d'acqua da sorgenti apposite, e l'acido carbonico può essere introdotto anche non riscaldato. La fig. 28 mostra

Figura 27.

Figura 28.

quale sia la disposizione dei tubi riscaldanti nella parte loro che è compresa dalla camera.

Con altra modificazione si fa uso eziandio di camere cilindriche, nelle quali il metallo è tenuto in movimento continuo, affinchè la reazione rimanga accelerata. Il cilindro B B (fig. 29) porta sull'asse

Figura 29.

delle ali disposte a raggi su cui sono collocate le lastre di piombo, e riceve i gas della combustione,

il vapore d'acqua ed il vapore acetico con quelle stesse maniere che furono descritte per le camere quadrate e fisse.

VIII. Utile che può ritrarsi dai residui che rimangono dalla fabbricazione della cerussa.

Nel processo olandese i residui della fabbricazione consistono di letame secco, che si trae fuori ogni volta, di travi e tavole di legno che non possono servire oltre a cinque o sei volte, e di quella parte delle lastre di piombo che restò non trasformata.

Quanto ai residui del metallo, non si fa che rifonderli per averne nuove lastre, come già avvertimmo in addietro, quanto al letame ed al legno impotrilito, diremo come trarne profitto, a norma di quanto scrisse il Payen.

Del letame secco può valersi l'agricoltura per coperta di certe piante che soffrono il gelo, come sarebbero i carciofi, dacchè si osservò che li preserva meglio e costa meno che non farebbero i letami di lettiera. Se poi si bagni con orina in modo di eccitarne di nuovo la fermentazione, ma allora torna utile per concimare.

Il legno che rimane disaggregato ed ha l'aspetto di una materia carbonosa, risulta da parecchi acidi ulmici (come fu osservato da Payen), parte de' quali sono saturati dalla ammoniaca svolta dal letame, e si sciolgono nell'acqua; in altre la parte rimanente si scioglie per una porzione nell'ammoniaca e per l'altra porzione nella potassa: ciò che lascia di materia indisciolta è costituito da cellulosa, mischiata dalle materie azotate che circondano le fibre legnose. Sottoponendolo in totale all'analisi, Payen vi riscontrò

Acidi bruni	solubili nell'acqua	22,5	83,0	93,6
	solubili nell'ammoniaca	21,5		
	insolubili nell'acqua e nell'ammoniaca, solubili nella potassa	39,0		
Acetato d'ammoniaca			1,0	
Tessuto vegetale non disciolto			9,6	
Sabbia, terra, solfuro di piombo, ecc.				6,4
				100,0

Il complesso delle materie componenti la parte organica [illegible] di azoto, e corrispondeva alla formola [illegible] legnoso che abbia perduto [illegible]. Se ne può trarre qualche [illegible] o per abbruciarlo [illegible] per incarbonirlo e ricavarne dei prodotti ammoniacali.

Allorchè si fa uso di litargirio nella fabbricazione della cerussa, non è raro il caso [illegible] argentiferi, in [illegible] si deve tener conto del residuo che non si [illegible] nell'acido acetico, perchè ivi l'argento si va accumulando e può esserne estratto con vantaggio.

IX. Falsificazioni e saggi della cerussa.

Il commercio fornisce talvolta alcune cerusse a buon prezzo, le quali furono falsificate principalmente con solfato di baryta o con solfato di piombo. Fa d'uopo adunque esaminarle con opportune reazioni, e come si debba procedere in tali casi fu già detto altrove, parlando in generale delle biacche o bianchi (vedi Bianco [*chim. tecn.*], vol. III).

X. Pericoli a cui si espongono gli operai.

Notammo in addietro come gli operai nelle fabbriche di cerussa, quando non si usino le occorrenti cautele nello stacciare la cerussa e nel macinarla, respirandone la polvere e ricevendone eziandio sull'epiderme, soggiacciono, dopo un certo tempo, a malattie gravissime, tra cui principalmente la colica saturnina, che può riuscire mortale. È importante in massimo grado per l'igiene preferire ai mezzi volgari, consueti per tali operazioni, quelli che fornisce la meccanica, e separare la cerussa dal piombo non intaccato, e metterla sotto macina, sempre bagnata, ed in apparecchi circondati da muri od assiti, che impediscano la diffusione all'intorno delle particelle piombifere. Gioverebbe anche che gli operai di tempo in tempo si assuefacessero a bagni e lavacri solforosi, cioè di acqua contenente un solfuro alcalino, affine di trasformare in solfuro di piombo la cerussa aderente alla pelle, e dopo ciò si dovrebbero forbire con sapone verde per toglierle il solfuro, nettandosi per tale maniera due o tre volte di seguito.

XI. Cerussa impastata coll'olio.

Da parecchi anni si vende in commercio la cerussa mescolata con 7 ad 8 per 100 di olio, con che si impediscono gl'inconvenienti delle ultime operazioni, e principalmente quelli che derivavano dal metterla in barile, dal romperla e polverizzarla e dal ridurla in pasta, a cui era costretto il verniciatore ed il pittore. Per mescerla coll'olio si adopera una specie di gramola meccanica, con che si fa la mescolanza senza uopo che gli operai tocchino la materia, impastata che sia, si fa passare per entro tre cilindri macinatori, i quali la riducono al grado di attenuazione conveniente (vedi a pag. 197).

CERUSSA (sin. *Piombo spatico*, *Piombo carbonato*, *Cerussite*) (*chim. min.*). — Il carbonato di piombo cristallizzato del regno minerale è isomorfo con i

carbonati di calce (aragonite), di stronziana e di baryta, che assumono forme del sistema trimetrico. Entra perciò frequentemente in associazione molecolare con questi, producendo cristalli completamente formati dalle molecole degli uni e degli altri. Il prisma primitivo della cerussite dà per gli spigoli laterali angoli 117° 42'.

Sono frequentissime le geminazioni nelle varietà cristallizzate di cerussite, le quali geminazioni conducono generalmente i cristalli a simulare le forme del sistema esagonale. Durezza = 3. 3.5, peso specifico = 6,46 - 6,48. Lucentezza adamantina, trasparente alla vitrea resinosa. Colore bianco o grigio, accidentalmente verde per minime con qualche composto di rame. Fragile. Decrepita nel tubo chiuso, svolge acido carbonico, diviene gialla e resinosa. Fonde molto facilmente al cannello, ed al fuoco di riduzione dà un globulo di piombo metallico. È solubile con effervescenza nel acido nitrico allungato.

I. *Varietà di Durham* (Cornovaglia), an. di Phillips; II. *Varietà di Leadhale* (Scozia), an. di Klaproth; III. *Varietà dell'Eifel*, an. di Bergemann; IV. *Varietà di Phoenxville* (Stati Uniti d'America), an. di Smith.

	I.	II.	III.	IV.
Acido carbonico	16,05	16,00	16,49	16,38
Ossido di piombo	83,56	82,00	83,51	83,76
	99,61	98,00	100,00	100,14

Accompagna gli altri minerali di piombo nei giacimenti metalliferi, filoni, concentrazioni, ecc., mostrandosi frequentemente alla galena. Sono numerosissimi i luoghi che danno esemplari più o meno cospicui di questo bel minerale, principalmente quelli di Berezoff negli Urali, di Clausthal nell'Harz, di Bleiberg in Carinzia, della Boemia, dell'Ungheria, della Sassonia, della Cornovaglia, della Scozia e della Pensilvania. La cerussite o bianca dei tintori è un prodotto artificiale.

CERVANTITE (sin. *Antimonocra*) (chim. min.). — Questo ossido di antimonio, qualche volta cristallizzato in natura con abito acicolare, generalmente mammelloso od impuro, venne analizzato dal Dufrénoy, dal Bechi, dal Phipson, nelle sue varietà di Cervantes (I), di Pereta (II), e di Bornéo (III).

	I.	II.	III.
Ossigeno	18,85	19,47	05,00
Antimonio	67,50	78,83	
Calcare	11,45	—	—
Perossido di ferro	1,50	1,25	10,00
Silice, ecc.	—	—	21,25
Ganga	2,70	0,75	—
Acqua	—	—	3,75
	100,00	100,30	100,00

Durezza = 4. 5, peso specifico = 4,044. Colore giallo isabella o giallo di zolfo, talvolta resinoso. Polvere biancastra. Infusibile. Si riduce facilmente al cannello. È solubile nell'acido cloridrico. Si trova nelle principali miniere del solfuro di antimonio, con gli altri minerali antimoniferi. È verosimilmente un derivato dall'alterazione dei medesimi.

CERVELLO (chim. *fisiol.*). *Vedi* NEVROSO (SISTEMA).

CERVO (corno di) (*farm.*). — I varii preparati che si usavano ancora di frequente in medicina, non molto anni or sono, al presente sono quasi affatto posti in abbandono, a buon diritto, sia per la loro poca efficacia, che per la facilità di sostituirli con altri medicamenti di composizione più costante e più facile a verificarsi.

Il *corno di cervo raschiato* si usava per preparare decotti, quali si potrebbero ottenere da altre produzioni cornee e da molte ossa di qualsiasi mammifero. Questi decotti contengono gelatina e piccole quantità di fosfato di calce.

Il *corno di cervo calcinato*, in massima parte avente la composizione delle ceneri delle ossa degli animali in generale, rappresentava un medicamento ricco di fosfato e di carbonato di calce, e si adoperava per gli stessi usi che le raschiature di corno di cervo. Perciò, fatto bollire con sostanze acide, lasciava disciogliere nell'acqua porzione della sua calce sotto varie forme di combinazioni e anche sotto la forma di fosfato acido. Il qual fatto accadeva nella preparazione del decotto del Sydenham, vantato contro le diarree, in questo decotto l'acido era fornito dalla mollica di pane, la quale contiene acido acetico libero.

I *prodotti della distillazione a secco del corno di cervo* sono pure analoghi a quelli che si ottengono dalla stessa operazione eseguita sulle ossa e sulle sostanze animali in genere. Perciò in questa distillazione si ottiene:

1° Un liquido acquoso da lungo tempo dimenticato e perciò gettato via. Nel recipiente unito colla storta si condensa. 2° Un liquido acquoso inferiore, chiamato *spirito volatile di corno di cervo*: questo prodotto, che gli antichi ricavavano anche dalla distillazione dei lombrici, delle vipere, dell'avorio e della seta, riceveva nomi corrispondenti. 3° Un liquido oleoso superiore, chiamato *olio volatile o empireumatico di corno di cervo*, il quale, sottoposto a parecchie distillazioni, fornisce un liquido chiamato *olio animale del Dippel*. 4° Lungo il collo della storta e dell'alunga si sublima un prodotto nerastro solido, formato da carbonato d'ammoniaca imbevuto di olio empireumatico, chiamato col nome di sale volatile di corno di cervo.

Al presente qualche rara volta si usano, sotto il nome di *corno di cervo calcinato* e sotto quello di *olio empireumatico di corno di cervo*, i prodotti

ottenuti colla calcinazione e colla distillazione delle sue comuni, gli altri preparati sono caduti affatto in oblio.

I prodotti empireumatici modotti si adoperarono come anti-isterici di una certa efficacia. Essi contengono composti ammoniacali, metilammina, etilammina, butilammina, picolina, piridina, anilina, ai quali devono la loro efficacia.

CESIO (simbolo Cs, peso atomico 133) (*chim. gen.*). — Metallo alcalino, il più elettropositivo di quanti se ne conosce, ed il cui nome significa *azzurro*, da *caesius*, perchè nello spettro ha distinte principalmente per due striscie del detto colore. Ne fu indicata l'esistenza fino dal 1860 da Bunsen e Kirchhoff, nella prima memoria che pubblicarono sullo spettro dei metalli.

Le combinazioni del cesio somigliano tanto strettamente a quelle del potassio e del rubidio, che non si potrebbero discernere con mezzi ordinari di analisi, mentre valendosi dell'apparecchio spettrale può essere avvisato colla minima proporzione di un milligrammo. Le striscie caratteristiche di esse, designate con Cs α e Cs β sono prossime alla banda dello stronzio Sr δ.

Fu esaminando collo spettroscopio il residuo alcalino delle acque madri dell'acqua minerale di Dürkheim che ne fu fatta la scoperta, dacchè si notò una debole striscia azzurra Cs β prossima ad Sr δ, ed un'altra molto intensa Cs α collocata in più vicinanza dell'estremo violetto dello spettro.

Ricercatasi accompagnato sempre dal rubidio, del litio, del potassio e del sodio, di quali è più raro, trovasi alcune cose in cui oltrepassa la quantità del rubidio.

Fu trovato in molte acque minerali, in quelle di Dürkheim, come si disse, le quali contengono 0gr,0017 di cloruro di cesio per litro, nelle acque di Kreuznach, che ne sono meno ricche, in quelle di Vichy, Bonnes, di Bilin, di Nauheim, di Ems, ecc., che ne contengono delle tracce. Fra i minerali ve ne hanno tre soltanto nella lepidolite di Rozena, donde si estrae principalmente il rubidio, nella mica di litio di Zinwald, nella triplite, nella carnallite, nella petalite e nelle salse di Ebensee. La lepidolite di Ebren nell'America (Stati del Maine) contiene 0gr,3 per 100 di cesio e 0gr,24 per 100 di rubidio. È un minerale che si rinviene in larga copia in un granito grossolanamente cristallino, nonchè colla tormalina rossa e verde e colle altite.

Fra i minerali contenenti del cesio è notevolissimo il pollucite dell'isola d'Elba, detta con analisi rifatta dal Pisani, risulta come ve ne sia fino a 25,61 per 100. Nelle analisi precedenti erano confusi insieme cesio e potassio, credendo che si trattasse di solo potassio, e però debbonsi considerare errate. Sfortunatamente è un minerale rarissimo, che non potrà fornire in copia il nuovo metallo, qualora non se ne scopra qualche giacitura meno scarsa.

Lamprecht trovò il cesio, insieme col rubidio, nelle roccie prenative, come nel melaliro durissimo di Norbom, presso Kreuznach, nelle provincie renane. La vita che crescono per circa dodici anni se tale ricerca continuerebbe (come altri volle) senza quantità dei due nuovi metalli, come sarebbe stato palesato per mezzo dell'analisi spettrale. Lamprecht, seguitando gli studi sulle piante vegetanti in detta roccia, non rinvenne che il rubidio nelle loro ceneri, in quelle della vite trovò 0,03 di cloruro di rubidio.

Per estrarre il cesio, dapprima si operò sulle acque madri di certe acque minerali, donde si ottenne in compagnia del rubidio. Bunsen e Kirchhoff, nelle loro prime indagini, fecero evaporare 44,000 chilogrammi delle acque di Dürkheim, ritraendone 240 chilogrammi di acque madri, ne precipitarono i metalli terrosi con metodi ordinari, indi le trattarono col bicloruro di platino, il quale ne precipitò il potassio, il cesio ed il rubidio in istato di cloroplatinati. Facendo bollire il precipitato in poc'acqua, decantando il liquido caldo, replicando la bollitura con acqua e la decantazione per una ventina di volte, il cloroplatinato di potassio rimase separato, perchè più solubile dei cloroplatinati degli altri due metalli; seccando questi, fermento la parte indecomposta, e scaldandoli al rosso nascente entro corrente d'idrogeno, li ridussero scomposti in platino e cloruri di cesio e di rubidio, che fecero ridisciogliere e precipitare di nuovo con cloruro di platino e lavarono per separare altra porzione del potassio loro rimasta unita, replicarono la calcinazione nell'idrogeno e successivamente le altre operazioni, finchè il residuo, esaminato collo spettroscopio, non manifestasse più la striscia β propria del potassio.

A separare poscia il cesio dal rubidio, Bunsen e Kirchhoff trasformarono in carbonati i due cloruri misti, evaporarono a secco, resuspersero il residuo con alcole assoluto, dacchè il carbonato di cesio vi si discioglie, mentre quello di rubidio rimane indissolubile, e su ultimo trattarono il carbonato di cesio (contenente pur sempre indizi di potassio e di rubidio) con acqua di baryta in tale proporzione da renderlo caustico per quattro giorni, evaporarono su piastre di platino ed esaurirono il residuo con alcole assoluto nella minore quantità possibile, con che fu disciolto l'idrato di cesio, mentre restarono indisciolti i carbonati di rubidio e di potassio. Convenne ritrasformare l'idrato di cesio in carbonato, riagitarlo coll'acqua di baryta ecc. tante volte quante ne occorsero ad ottenere un prodotto il quale nello spettroscopio non dimostrasse le striscie particolari del rubidio e del potassio.

Allora tenne il metodo seguente per estrarre il cesio dalla lepidolite di Ebren: prese dieci parti del

minerale e lo sospese in modo da ridurlo in parti sì minute che passarono per fori di un vaglio stretto venti fori nella lunghezza di un pollice inglese, e vi mescolò 4 parti di calce viva grossolanamente polverizzata, poi ad tanta d'acqua quanta fosse sufficiente a spegnere la calce, con una proporzione di acido cloridrico bastevole per trasformare in cloruro da 6 a 7 parti della calce stessa, versò il liquido sulla polvere, agitando rapidamente per tutto il tempo dell'estinzione per estinguere una moccicatura intima dei minerali coll'idrato e col cloruro di calcio formati. Versò in ciò la materia in crogiuolo di Arsna, che scaldò a rovente per 6 od 8 ore. Durante la calcinazione ebbe cura che il colore non oltrepassasse di troppo la temperatura necessaria, la quale deve rimanere al di sotto del grado in cui i cloruri alcalini possono vaporizzare e la materia fondendosi venga smorfiata dal crogiuolo. Raffreddata la materia, la staccò dal crogiuolo e la fece bollire con acqua, ripetendo la bollitura bastevole finchè il residuo insolubile fosse privo di cloruri. Il liquido, contenente cloruro di cesio e i cloruri degli alcali della lepidolite, fu posto a evaporare fino a cristallizzazione, indi vi aggiunse dell'acido solforico quanto ne occorse per precipitare la calce, avendo di aggiungerne in eccedenza e evaporò la materia a forte calore, affine di espellere l'acido cloridrico libero. Ripigliò il residuo con acqua per sciogliere i cloruri, e con carbonato d'ammoniaca precipitò quel poco di solfato di calce che si sciolse nel liquido. Poterà evaporò il filtrato a secchezza e lo ricuocì, ottenendo per tal modo un misto dei cloruri di sodio, litio, potassio, rubidio e cesio, con tenuissima quantità del loro metallo, che poscia trattò con bicloruro di platino, secondo che dicemmo essere stato fatto da Bunsen.

Bunsen estrasse il cesio dai sali delle acque madri di Nauheim sciogliendoli in peso di acqua eguale al loro, filtrando la soluzione, evaporandola per un terzo e precipitando col cloruro di platino.

Bunsen purificò i cloroplatinati misti, calcinandoli per decomporre il cloruro di platino, sciogliendo con acqua i cloruri alcalini liberi, precipitandoli di nuovo col cloruro di platino, con tale avvertenza da versarlo caldo nella loro soluzione bollente che deve essere tanto diluita da non deporre di cloroplatinato che nel raffreddamento del liquido. Per questo modo il precipitato che si forma è privo quasi interamente di potassio, mentre contiene tutto il cesio e tutto il rubidio. Questi poi possono anche essere separati in gran parte, profittando della diversa solubilità dei loro cloroplatinati, e perciò operando per via di precipitazione frazionata quello di cesio è meno solubile di quello di rubidio.

La separazione del cesio dal rubidio non riuscendo troppo facile, si pensò a varie maniere di conseguirla perfettamente. Allan consigliò di convertire i cloruri in solfati e quindi in carbonati, precipitando l'acido solforico con soluzione di barite e esternando con acido carbonico la soluzione caustica. Dossenbach i carbonati con acido tartarico per averli in tartrati acidi, e separò con cristallizzazioni frazionate il tartrato di cesio da quello di rubidio, essendo il primo meno solubile che il secondo. Quello di rubidio cristallizza in prismi pesti, trasparenti ed incolori, e ha d'uopo di 3 6 parti di acqua bollente per dissciogliersi, e di 84,5 parti di acqua a 25°, mentre quello di cesio il quale cristallizza sotto stesse apparenze, si scioglie in una parte di acqua bollente ed in 10,3 parti di acqua a 25°.

Bunsen modificò alquanto il processo ora descritto, in quanto che ai carbonati misti non aggiunse che la proporzione di acido tartarico (determinata per mezzo di un saggio preventivo e riconosciuta la quantità del rubidio) bastevole per convertire il rubidio in tartrato acido e il cesio in tartrato neutro. Ciò fece perchè, il tartrato neutro di cesio essendo più solubile del tartrato acido corrispondente, la separazione dei due metalli si compie più facilmente.

Bodenbarber procedette per altra via, prendendosi della differenza di solubilità degli allumi di potassio rubidio e cesio. 100 parti di acqua a 17° sciolgono 13,5 di allume potassico, non più di 2,27 di allume di rubidio, e solo 0,610 di quello di cesio. Nell'acqua bollente la solubilità dei tre allumi si conserva quasi nel rapporto di proporzione che è nell'acqua a temperatura ordinaria.

Il cesio metallico non si ottenne fino ad ora in stato libero, per quanti tentativi si facessero. Allorquando si sottopone all'elettrolisi il cloruro di cesio in fusione adoperando all'elettrodo positivo una bacchetta di grafite ed una di ferro per elettrodo negativo, si percepiscono bollicelle intorno a questa, prodotte dalla combustione del cesio, che sale alla superficie del cloruro fuso di mano in mano che è reso libero. Se si mescola una composizione piena di idrogeno cesio sulla verghetta di ferro, la combustione cessa, ma non appare cesio libero, perchè probabilmente si converte in cesioidrato.

Se si sottopongo all'elettrolisi una soluzione concentrata di cloruro di cesio, usando del mercurio per elettrodo negativo, si ottiene un amalgama granosa e cristallina di un bianco d'argento la quale, più difficile ad ottenersi dell'amalgama di rubidio, non si produce che a mezzo di correnti elettriche potentissime. Tale amalgama decompone l'acqua a freddo e quando si espone all'aria, si scalda e si copre di idrato di cesio deliquescente. Quando è congiunta coll'amalgama di potassio o con quella di rubidio in modo da formare un circuito galvanico nell'acqua si dimostra più elettropositiva delle altre due, il che si conferma che il cesio è più elettro-

positivo del potassio, e per conseguenza di tutti i metalli.

I composti del cesio hanno grandissima analogia con quelli del potassio, onde non può essere sospetto che il detto metallo non sia alcalino e monoatomico. L'isomorfismo dei sali di esso con quelli di potassio fu dimostrato chiaramente, pel suo peso atomico rimane collocato fra il rubidio ed il tallio, ed a tale riguardo è il penultimo nella serie dei metalli alcalini.

CESIO (CARATTERI DEI COMPOSTI E PESO ATOMICO DEL) (*chim. gen.*). — I sali del cesio posseggono in generale i caratteri chimici appartenenti a quelli del potassio. Non precipitano nè coi mezzi dei solfuri, nè dei carbonati solubili, formano coll'acido tartarico un precipitato cristallino quando formano un sale acido, un precipitato opalino e trasparente coll'acido idrofluosilicico, un precipitato granuloso e cristallino coll'acido perclorico; colorano in viola la fiamma dell'alcool e la ferruminatoria, come fanno i sali potassici, ma di un viola più rosso. Allorchè contengono un acido volatile svaporano per calcinazione, ed alquanto più facilmente di quelli del potassio.

Ne consegue che torna difficile il discernere il cesio dal potassio coi mezzi di reagenti comuni, nè vi si sarebbe riuscito, se non vi avesse condotto l'analisi spettroscopica. Lo spettro del cesio ha per caratteristica le striscie azzurre Cs_α, Cs_β, collocate vicinissime ad Sr_δ, e sono assai bene distinte, presso ad esse appare una terza striscia Cs_γ, che è meno speciale. Inoltre lo spettro contiene altre striscie gialle e verdi, possedenti grande intensità luminosa, ma non bastevoli per indicare la piccola quantità del metallo. Johnson ed Allen scoprirono sette nuove striscie appartenenti al cesio, e ne stabilirono il numero fino a 18, quattro delle quali (una tanto brillante quanto quella del blu) stanno nel rosso, due debolissime sono situate nel verde, ed una quarta è gialla. In complesso lo spettro del cesio compare di sette striscie rosse, di una gialla che è caratteristica, di sette nel verde e le rimanenti nell'azzurro. La squisitezza della reazione è grandissima, perchè una goccetta di acqua contenente non più di $0^{milligr.}$,00005 di cloruro di cesio manifesta le striscie speciali Cs_α e Cs_β.

Il peso atomico del cesio fu determinato col mezzo dell'analisi del cloruro, purificato da quello di rubidio, come fu descritto altrove, valendosi del bicloruro di platino. Bunsen nelle sue prime determinazioni lo calcolò uguale a 123,4. Posteriormente Johnson e Allen, avendo purificato il cloruro di cesio valendosi delle diverse solubilità dei tartrati di cesio metallico e del rubidio, furono condotti al numero 133,03, e Bunsen avendo ripigliato le esperienze e modificato alquanto il processo di purificazione di Johnson ed Allen, modificò il numero che aveva dato precedentemente portandolo a 132,99. La media tra le due cifre si avrebbe 133,01, d'onde fu stabilito il peso atomico in 133,0.

CESIO (COMBINAZIONI COI METALLOIDI) (*chim. gen.*). — *Cloruro di cesio*, CsCl. — Si ottiene o riducendo il cloroplatinato di cesio, scaldandolo entro corrente d'idrogeno secco, ovvero sciogliendo il carbonato di cesio nell'acido cloridrico.

Evaporandone la soluzione acquosa, si depone in cubetti neudri, uniti confusamente, facendolo cristallizzare rapidamente si ha in barbe cristalline, somiglianti a quelle del sale ammoniaco. Si fonde al rosso nascente, a temperatura più elevata emette vapori bianchi, e si dimostra più volatile che il cloruro di potassio. Dopo la fusione, nel raffreddare si rappiglia in una massa che rapidamente cade in deliquescenza (Bunsen). Fondendolo in contatto dell'aria contenente gas acquoso, acquista reazione alcalina. Per la sua facile deliquescenza, simile a quella del cloruro di litio, si distingue dai cloruri di potassio e di rubidio.

Johnson ed Allen affermano che il cloruro di cesio, quando è puro, non cade in deliquescenza.

Cloroplatinato di cesio, $Cs^2PtCl^6 = PtCl^4, 2CsCl$. — Sale che appare in forma di un precipitato giallo, di colore alquanto più chiaro del cloroplatinato di potassio, e che visto col microscopio è in piccoli ottaedri irregolari trasparenti, di un giallo di miele.

È alquanto meno solubile del cloroplatinato di potassio e di rubidio, come apparisce dalla tabella seguente, le cui cifre furono determinate da Bunsen, valendosi del sale purificato, contenente tuttavia qualche traccia di rubidio.

Temperature	Cloroplatinato di cesio	Cloroplatinato di rubidio	Cloroplatinato di potassio
0°	0,024	0,184	0,74
10°	0,050	0,154	0,90
20°	0,078	0,141	1,12
30°	0,110	0,145	1,41
40°	0,142	0,184	1,76
50°	0,177	0,203	2,17
60°	0,213	0,258	2,64
70°	0,251	0,329	3,19
80°	0,291	0,417	3,79
90°	0,328	0,521	4,45
100°	0,377	0,634	5,18

Bromoplatinato di cesio. — Precipita facilmente insieme coi sali di rubidio, allorquando si aggiunge una soluzione di bromuro di platino ad una soluzione diluita dei due cloruri di cesio e di rubidio. Se vi è con essi del cloruro di potassio, il bromoplatinato di questo rimane precipitato cogli altri.

CESIO (OSSIDI DEL) (chim. gen.). — Si conosce un solo ossido Cs^2O, e di questo l'idrato. Si prepara decomponendo colla barita il solfato di cesio in soluzione bollente.

È una massa bianca e porosa, che si fonde senza subire decomposizione al di sotto del calore rosso e si raggrisa raffreddandosi in una massa fragile ed amorfa. Scaldandolo anche a rovente non diviene anidro. È sommamente caustico, ed esposto in atmosfera umida cade in deliquescenza prestamente. Si scioglie con produzione di calore nell'acqua e nell'alcole, e forma soluzioni tanto caustiche quanto quelle di potassa. Calcinato a forte calore su filo di platino, volatilizza completamente, intaccando il metallo, intacca pure il vetro.

CESIO (SALI DI) (chim. gen.). — Il cesio forma sugli acidi dei sali ben definiti, i quali hanno i caratteri di quelli degli altri metalli alcalini.

Solfato neutro di cesio. Cs^2SO^4. — Quando si passa a evaporare lentamente la soluzione acquosa di questo sale, si ha in prismetti brevi e piatti, uniti a raggi od in fascetti, anidri, inalterabili all'aria, insolubili nell'alcole e più solubili nell'acqua che non il solfato di potassa, perchè 100 parti d'acqua a 12° ne sciolgono 158 7, mentre non ne sciolgono che 6 del sale potassico, e — 2° una parte di solfato di cesio si scioglie in 0.63 di acqua, ed una parte di quello di potassa in 11,5. Ha sapore che dapprima è acuto e poi si fa amaro.

Solfato acido di cesio, $CsHSO^4$. — Si prepara trattando il carbonato con acido solforico in eccesso e scaldando al di sotto del rosso. Si svolgono vapori di acido solforico, e si ha un prodotto liquido come l'acqua, il quale nel raffreddarsi si raggrisa in una massa cristallina. Facendolo cristallizzare dalla soluzione acquosa è in prismi asimmetrici e brevi, con una troncatura tangente agli spigoli laterali, il rapporto tra gli assi è di 1 28. Possiede reazione acidissima, è inalterabile all'aria, scaldandolo al di sotto del calore rosso sprigiona anidride solforosa e fornisce un residuo rigenerato di solfato neutro, il quale non si fonde che al rosso scuro.

Solfati doppi di cesio. — Il solfato di cesio forma coi solfati della serie magnesiaca dei sali doppi, corrispondenti ed isomorfi coi doppi sali potassici ed ammoniacali relativi, e che per conseguenza racchiudono $6H^2O$. Sono in prismi asimmetrici, aventi le facce p, m, $b^{1/2}$, p, m, $b^{1/2}$, $+ e^1$, $a^{1/2}$, b^1.

Si combina col solfato di allumina e cristallizza come gli altri allumi con $24H^2O$, tale allume non è solubile che per 0 619 in 100 d'acqua a 17°; ma scaldando fino a bollitura, la sua solubilità cresce al punto da diventare uguale a quella dell'allume potassico.

Si prepara, stando a Redtenbacher, prendendo del cloruro di cesio ad una quantità equivalente di allume di ammoniaca in soluzione satura a 17° c., aggiungendo il sale di cesio a quello di allumina ed ammoniaca, scaldando fino a bollitura, acciò il cloruro si scelga, ed in ultimo lasciando cristallizzare. Quando il liquido si raffredda, devesi, agitandolo, turbare la cristallizzazione che ne succede, affine di avere il nuovo allume in piccoli ottaedri. Ciò facendo, si riesce per lo più ad ottenere un prodotto puro.

L'allume di cesio è meno solubile di quelli di rubidio e di potassio, come non appunto i cloroplatinati corrispondenti, come anche apparisce dalla tabella

Nomi dei sali	Temperatura	Nomi dei metalli		
		Cesio	Rubidio	Potassio
Allumi	a 17°	1	4	22
Cloroplatinati	a 17°	1	2	15

Allorchè si aggredisce coll'acido solforico concentrato la lepidolite per estrarne il litio, e si esaurisce con acqua, indi si evapora la soluzione, si calcina, si ridisciogliere e si fa cristallizzare, si avranno gli allumi cristallizzati in mescolanza; ma, valendosi della diversa solubilità, si potranno separare ad uno ad uno.

Gli ottaedri dell'allume di cesio hanno questo di speciale, che mostrano sempre le facce del dodecaedro pentagonale, come si veggono in quello di potassio coltivato allorchè si depone in liquido contenente dell'acido cloridrico libero.

Nitrato di cesio, $CsAzO^3$. — È un sale solido, che si depone dalla soluzione acquosa in piccoli cristalli prismatici, se si fa la cristallizzazione più rapidamente, è in lunghi prismi acuti e smussati. È isomorfo coi nitrati di rubidio e di potassio, e possiede il sapore del nitro. Si fonde al di sotto del rosso, si trasforma in nitrito, e successivamente, assorbendovi l'umidità dell'aria, in idrato di cesio. È meno solubile nell'acqua che il nitro comune, poichè 100 parti d'acqua fredda non ne prendono che 10 parti e mezzo, è pochissimo solubile nell'alcole.

I cristalli che si depongono per lenta evaporazione a 18° hanno forma di una doppia piramide ungueale $b^{1/2}$, di 142°,56', aventi le facce del prisma ungueale m. Il rapporto degli assi vi è come 1 : 0,71246; le facce osservate $b^{1/2}$, m, b^1, a^1, $b^{3/2}$.

Carbonato neutro di cesio, Cs^2CO^3. — Si prepara facendo una soluzione bollente di solfato di cesio, precipitandola coll'acqua di barita, aggiungendovi carbonato d'ammoniaca, evaporando a secco, ridisciogliendo con acqua e filtrando. Si riduce la soluzione a consistenza sciropposa, la quale depone de' cristalli sottili, deliquescenti, idrati, bollili nella loro acqua di cristallizzazione, che perdono a calore più forte, rimanendo un sale anidro, ed in massa bianca fragile e deliquescente. Non è decom-

possibile per via di calcinazione, ma evapora in parte. Possiede reazione alcalina forte, si scioglie a caldo in qualunque proporzione nell'acqua, stando all'aria gradatamente si trasforma in carbonato acido, è solubile nell'alcole assoluto, per cui differisce dagli altri carbonati alcalini, 100 parti di alcole ne sciolgono 11 a 19°, e 30 al punto dell'ebollizione, d'onde cristallizza in forma granulare.

Carbonato acido di cesio, $CsHCO^3$. — Allorquando si espone una soluzione di carbonato neutro in atmosfera di acido carbonico, il sale si trasforma in carbonato acido, la cui soluzione, posta a concentrare sotto campana con acido solforico, depone dei grossi cristalli prismatici, non determinabili di splendore vitreo, quasi confinamente e inalterabili all'aria. Possiede bene reazione alcalina, fatto bollire, perde dell'acido carbonico, calcinandolo si trasforma per intero in carbonato neutro.

Tartrato di cesio. — Il tartrato neutro è molto deliquescente. Il tartrato acido, $C^4H^5CsO^6$, è un sale il quale cristallizza in prismi schiacciati, incolori e trasparenti, i quali non diminuiscono di peso allorchè sono polverizzati e essiccati a 100°. Una parte di questo sale si scioglie in 1,02 di acqua bollente ed in 10,32 di acqua a 25°.

Picrato di cesio. — Scioglie il picrato di potassio e non può essere separato da quello di rubidio per via di cristallizzazione.

CETENE, $C^{16}H^{32}$ (*chim. gen.*). — Questo idrocarburo fu scoperto da Dumas e Péligot nel 1838, e studiato da Smith e da altri chimici che avremo luogo di ricordare nel seguito di quest'articolo. Esso costituisce uno degli omologhi superiori dell'etilene e, come esso, può ottenersi dalla disidratazione dell'alcole corrispondente.

Distillando a secco gli oliolfati si ottiene una sostanza oleosa, che dicesi *olio dolce di vino* o *olio di vino pesante*, da la quale coll'acqua si separa un idrocarburo (*olio di vino leggiero*) che ha un punto di fusione molto vicino a quello del cetene, e che sottoposto a temperature molto basse di cristalli (*stearotene dell'olio di vino*) che hanno la stessa composizione dell'idrocarburo liquido.

Si prepara distillando più volte di seguito l'alcole cetilico sopra dell'anidride fosforica, oppure distillando a secco ed a temperatura assai elevata la cetina, trattando il prodotto con potassa per saturare gli acidi grassi, dopo di che il cetene si trova galleggiante sul liquido.

È liquido incolore, senza sapore, di aspetto oleoso, macchia la carta; la sua densità è 0,7883 a 15°,2, non si scioglie nell'acqua, ma facilmente nell'alcole e nell'etere, non altera il colore delle carte reattive. Verso 275° cost. bolle, e distilla senza alterarsi. La densità del suo vapore è stata trovata 6,007. Scaldato fortemente a contatto dell'aria brucia come i corpi grassi con fiamma bianca e splendente.

Prodotti di sostituzione del cetene (J. Chydenius, 1867). — Il cloro reagendo sul cetene dà luogo a prodotti ancora non ben definiti, alcuni dei quali sembra contengano fino a 6 e 7 atomi di cloro. Il bromo invece produce combinazioni assai meglio conosciute. Questo ultimo metalloide unito ad acqua si combina facilmente col cetene, e forma il bromuro di cetene, liquido giallastro più pesante dell'acqua, che ha composizione corrispondente alla formola $C^{16}H^{32}Br^2$ e che si scompone quando si cerca distillarlo. Sottoposto all'azione della potassa sciolta nell'alcole perde HBr e si trasforma in cetene monobromato $C^{16}H^{31}Br$, che è liquido giallo.

Il cetene monobromato, unito con etilato di sodio, dà colla distillazione il *cetilene*, coll'ossalato di argento produce lo stesso cetilene, più acido ossalico e bromuro d'argento; e coll'acetato di argento sembra dia luogo alla formazione di un glicole acetico.

La reazione avviene anche a circa 135° in tubi chiusi alla lampada, ma non è stato possibile ancora separare il prodotto puro.

Gli acidi cloridrico e bromidrico si uniscono al cetene alla temperatura ordinaria lentamente, rapidamente a 100° (Berthelot), ma tali combinazioni si scompongono quando si tenta distillarle.

Cetilglicole cloridrico, $C^{16}H^{31}OHCl$ (Carius, 1863). — Se si introducono piccole quantità di cetene in una soluzione di acido ipocloroso, contenente 1% di acido non che l'ossicloruro di mercurio formatosi nella sua preparazione, e si agita il liquido, si forma il cetilglicole cloridrico, il quale si separa dall'ossicloruro metallico per mezzo dell'etere. Il prodotto liquido ottenuto si libera da un poco di cloruro mercurico agitandolo con un soluto di cloruro di ammonio, e da una piccola quantità di cetene scaldandolo poi a 250° in una corrente di anidride carbonica.

È liquido oleoso, che non diviene solido neppure a 15°.

Cetilene, $C^{16}H^{30}$ (Chydenius, 1867). — Questo idrocarburo è un omologo superiore dell'acetilene. Si ottiene distillando il cetene monobromato con etilato di sodio oppure con calce idrata, e si forma ancora allorquando si fa reagire sopra lo stesso cetene monobromato l'ossalato di argento a 100° entro tubi chiusi:

$$C^{16}H^{31}Br^1 + C^2Ag^2O^4 = 2AgBr + C^2H^2O^4 + C^{16}H^{30}.$$

È liquido incoloro, oleoso, più leggero dell'acqua; può distillare inalterato tra 280 e 285°, per mezzo dell'anidride carbonica solida, sciolta nell'etere, può ridursi solido, ma a − 25° si liquefà di nuovo, è solubile nell'alcole e nell'etere. Il cetilene combinato con una molecola (Br^2) di bromo dando origine ad un

liquido galleggiante può separarsi dall'acqua, che dalla soluzione alcoolica di potassa, anche a mite temperatura, è scomposta e ridotta in cetene, idrure alcoolico, materia carbonosa, e distilla senza alterarsi a 300° circa.

La potassa gli toglie HCl e lo trasforma in una sostanza solida fusibile a 30°, insolubile nell'acqua, cristallizzabile in aghi e poco volatile, può distillarsi a 300° c. e contenere l'ossido di cetene $C^{32}H^{30}O$.

CETICO ACIDO, $C^{32}H^{32}O^4$ (Heintz) (chim. gen.). Saponificando le spermaceti o la cetina nel modo indicato in altro luogo (vedi CETINA), si ottiene precisamente quantità di questo acido, che ha le stesse composizione dell'acido benzoico, e che forma pagliette perlacee riunite in gruppi a mo' di stella, fusibili a 53°,5 c.

CETILALDEIDE ALDEIDE CETILICA, IDRATO DI PALMITILE, $C^{16}H^{16}O.H$ (Frémy, 1856) (chim. gen.). — Se si scalda l'alcole cetilico con un poco eguale di bicromato di potassa e con acido solforico allungato, avviene non reazione assai vivace, l'alcole cetilico fuso assorbisce ossigeno e se troppo si scalda si resinifica, ed il prodotto non si può avere abbastanza puro. La materia formatasi si assorbisce con acqua bollente, finchè sciogliendo materia colorata, e poi si scioglie nell'etere e si precipita coll'alcole, e si fa cristallizzare molte volte nell'alcole e nell'etere in poca materia pure, che solamente con lunghe e tediose operazioni si ponga ad ottenere.

La cetilaldeide fonde tra 46 e 47° (Delffos), secondo Frémy a 50°, solidifica a 45° (50° c. Frémy). 100 parti di etere ne sciolgono 11 parti a 0°, e a 16° c. 16 parti, 100 p. di alcole a 90° c. ne sciolgono a 16° c. 0,64 p., alla temperatura dell'ebollizione 12 p., 100 p. di alcole a 84° c. ne sciolgono 0,23 p. a 16° e alla temperatura dell'ebollizione 4 p.

La cetilaldeide non si combina nè coll'ammoniaca, nè coi bisolfiti. La sua soluzione alcoolica è appena alterata alla temperatura dell'ebollizione dal nitrato ammoniacale di argento (Delffos, 1864).

CETILAMMINA (chim. gen.). — Non si conosce che una sola ammina dell'alcole cetilico, la tricetilammina, naturalmente detta anche di cetile.

Tricetilammina ($C^{16}H^{16}$)^{3}Az (Frémy, 1856). — Il gas ammoniaca portato a contatto dell'ioduro di cetile scaldato tra 150 e 180° c. produce un precipitato bianco d'ioduro di ammonio, mentre la tricetilammina che nello stesso tempo si forma rimane nella materia fusa, e si può far cristallizzare per mezzo dell'alcole. I suoi cristalli sono aghetti incolori, fusibili a 39° c., per il raffreddamento si rappresta in masse mammellonari.

Forma sali insolubili nell'acqua, solubili nell'alcole e nell'etere, alterabili a caldo.

Il cloroplatinato, $C^{16}H^{16}$)^{3}Az.HCl, cristallizza in aghi gialli fusibili, che può sublimare senza alterarsi.

Il cloroplatinato, $2[(C^{16}H^{16})^3Az.HCl].PtCl^2$, si precipita in polvere gialla quando si affonda soluzione alcoolica di cloruro di platino in una soluzione di cloridrato di tricetilammina: esso è poco solubile nell'alcole e punto nell'acqua.

CETILE (chim. gen.). — Il cetile è il radicale $C^{16}H^{16}$ che si immagina non derivare dall'alcole cetilico, che perciò si dicono composti cetilici.

Cloruro di cetile ($C^{16}H^{16}$)Cl (Dumas e Péligot, 1836). — Se in una storta si pongono volumi uguali di alcole cetilico e percloruro di fosforo, ambedue in frammenti, si manifesta subito una viva reazione, le due sostanze si liquefanno, si svolge con grande quantità di gas acido cloridrico che si sobbalzare la macchina, e dopo un poco di tempo, scaldando la storta distilla dapprima dell'oxicloruro di fosforo, si ottiene del cloruro di cetile, che si purifica di nuovo distillandolo sopra un poco di percloruro di fosforo, lavandolo con acqua bollente, disseccandolo nel vuoto a 120° c. circa, e, caso mai contenesse ancora qualche poco di acido cloridrico, si ridistilla un ultima volta sopra piccola quantità di calce spenta e recentemente sublimata.

Nella reazione del percloruro di fosforo sull'alcole cetilico si forma una certa quantità di cetene, e nella storta resta un residuo sciropposo di acido fosforico mescolato a piccole quantità di un acido organico fosforato, forse l'acido cetilfosforico (Tuttschoff, 1860).

Il cloruro di cetile è liquido limpido leggermente colorato in giallastro, a 12° la sua densità è 0,8412, non si scioglie nell'acqua nè nell'alcole, ma è solubile dall'etere. Al di sopra di 280° distilla scomponendosi in parte, con non prolungata ebollizione si scalda in acido cloridrico e cetene. Non è attaccato dall'acido nitrico, ma l'acido solforico reagisce sommamente sopra di esso a freddo, ma con maggior prontezza a caldo, sviluppando acido cloridrico e producendo acido cetilsolforico. Finalmente esso non assorbe il gas ammoniaca, e non è scomposto dagli alcali (Tuttschoff).

Bromuro di cetile, ($C^{16}H^{16}$) Br (Frémy, 1856). — Preparasi facendo reagire il bromo ed il fosforo sopra l'alcole cetilico nel modo che sarà detto per l'ioduro cetilico, e trattando il prodotto con acqua ed alcole bollente.

Questo bromuro è solido, incoloro, fonde a 15°, e fino che non è più grave dell'acqua, quando si cerca di distillarlo svolge acido bromidrico, col resto consegue all'ioduro corrispondente qui appresso descritto.

Ioduro di cetile, ($C^{16}H^{16}$)I (Frémy 1856). — Per preparare l'ioduro cetilico s'introduce del fosforo nell'alcole cetilico fuso e vi si aggiunge dell'iodio a piccole porzioni alla volta, fino a che la materia non è colorata da un certo eccesso d'iodio, con un lungo ed che si riscalda la mescolanza tra 110 e 120° c.,

e non al di sopra di 100°, e si ha cura di agitare di continuo. Si ottiene acido solforico, mentre si forma acido fosforoso e ioduro di fosforo per l'iodio adoperato in eccesso. Terminata la reazione, si decanta il prodotto oleoso da ioduro di fosforo cristallizzato, si lava con acqua, che lo solidifica, e si fa cristallizzare nell'alcole bollente.

Forma laminette incolore di aspetto grasso che si compenetrano, non si sciolgono nell'acqua, ma si mostra ben solubile nell'alcole, a tanto più se è bollente, e nell'etere. Fonde a 22°, scaldata assai più, si scompone, a 240 la scomposizione è subitanea, ed è accompagnata da sviluppamento di vapori di iodio, di acido iodidrico e di un idrocarburo.

L'ossido di mercurio reagisce vivamente, quasi con una specie di esplosione, con l'iodure di cetile a 200°, ed operando in una storta, si condensa nel recipiente un olio (cetene ?), dell'iodure di mercurio e del mercurio libero, mentre nel residuo si trova un corpo solido, che fonde a 50° e cristallizza. L'ossido di piombo attacca con difficoltà questo iodure, ma l'ossido di argento di recente precipitato e ancora umido lo scompone tra 100 e 150°, dando origine ad iodure di argento, e allo stesso corpo fusibile a 50° ora ricordato, che sembra alcole cetilico.

Gli alcali allungati e le soluzioni dei carbonati alcalini alterano facilmente l'iodure cetilico, l'ammoniaca acquosa nell'acqua, nell'etere e nell'alcole non agisce invece sopra di esso; ma il gas ammoniaca secco a 150° lo trasforma in trietilammina e iodure di ammonio.

L'anilina reagisce con l'iodure di cetile a temperatura poco elevata, producendo cetilfenilammina e dicetilfenilammina. Il cetilato di sodio a 110° si trasforma in ossido di cetile.

Cianuro di cetile, $C^{16}H^{33}.Cy$. — Corpo cristallino, bianco, con tutte animose, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole caldo e nell'etere, fonde a 53° e per il raffreddamento si rapprende in una massa cristallina. (Secondo Heintz, sarebbe invece un corpo liquido.)

Idrato di cetile o alcole cetilico (etalo) $C^{16}H^{33}OH$. — L'alcole cetilico si produce saponificando la cetina, che è parzialmente di cetile misto ad altri eteri consimili, fu scoperto da Chevreul nel 1823, e fu detto etalo, per anche alcole etalico.

Heintz, allegando che l'acido *etalico* di Dumas e Stas è un misto di acido stearico e palmitico, osserva che l'alcole cetilico non è un corpo puro, ma oltre l'acido cetilico vero e proprio deve contenere anche dell'alcole stearico = $C^{18}H^{38}O$, il quale ultimo però ancora non è punto conosciuto.

Preparazione. — Chevreul lo preparò facendo digerire per qualche giorno tra 50 e 60° c. pari eguali di spermaceti e potassa caustica con 2 parti di acqua, poi allungò il liquido saponaceo con acqua e lo scompose con acido tartarico; neutralizzò a caldo con acqua di barite gli acidi grassi liberi, estrasse coll'alcole freddo e coll'etere l'alcole cetilico, che ottenne evaporando la soluzione.

Torna pertanto più vantaggioso saponificare la cetina o lo spermaceti stesso con potassa solida, e trasformare il sapone alcalino in sapone calcareo. Dumas e Péligot, perciò devono fondere 2 parti di spermaceti, aggiungervi a poco a poco 1 parte di potassa caustica in piccoli frammenti, ed agitare continuamente la mescola, che per la reazione si riscalda. La massa solida che si forma trattasi con acqua, poi con acido cloridrico in eccesso, e mentre l'alcole cetilico insieme con gli acidi grassi viene a galleggiare in forma di strato oleoso, che si separa per decantazione, e si saponifica una seconda volta per scomporre del tutto gli eteri dello spermaceti. Separati di nuovo gli acidi grassi con acido cloridrico, e saturati con calce spenta messa in abbondanza, si ottiene una miscelanza di saponi calcarei ed alcole cetilico, dalla quale l'alcole separa quest'ultimo prodotto, che si purifica per mezzo dell'etere.

Si può ottenere l'alcole cetilico facendo bollire lo spermaceti con soluzione alcoolica di potassa, precipitando il liquido con acido concentrato di cloruro di bario, trattando il precipitato con alcole, e ricristallizzando l'alcole cetilico ottenuto più volte di seguito nell'etere (Heintz).

L'alcole cetilico è solido, bianco e cristallizzabile in tavolette lucenti per via di fusione, fonde nell'acqua a 50°, e quando si solidifica la temperatura sale a 51°,5. Fuso da solo ricomincia tra 49 e 49°,5 (Heintz), e a 48° (Chevreul) distilla senza alterarsi, ed è trascinato anco dal vapore acqueo. Non si scioglie nell'acqua, ma l'alcole e l'etere lo sciolgono in ogni proporzione, e dalla soluzione alcoolica bollente cristallizza col raffreddamento.

L'alcole cetilico non è discioltto dalle lacune alcaline, scaldato con calce potassata a temperatura elevata, sviluppa idrogeno, e si trasforma in palmitato sodico (etalato di Dumas e Stas)

$$C^{16}H^{33}.OH + KHO = C^{16}H^{31}O.OK + H^{2}.$$

Scaldato con mercurio non produce acqua. Per l'azione della potassa e del solfuro di carbonio viene trasformato in cetildisolfocarbonato di potassa, col sodio dà cetilato di sodio e idrogeno libero. Dall'anidride fosforica è deoxigenato in acqua e cetene.

$$C^{16}H^{34}O = C^{16}H^{32} + H^{2}O.$$

Distillandolo con percloruro di fosforo produce cloruro di cetile, oscicloruro di fosforo, acido cloridrico, non che piccole quantità di acido cetilfosforico:

$$C^{16}H^{33}OH + PCl^{5} = C^{16}H^{33}Cl + POCl^{3} + HCl.$$

L'alcole cetilico si scioglie nell'acido solforico concentrato convertendosi in acido solfocetilico.

Per l'azione simultanea del bromo e del iodoro, o dell'iodo e del iodoro, si forma bromuro, oppure iodoro di cetile.

Ossido di cetile, $(C^{16}H^{33})^2O$ (Frémy, 1852). — Si forma quando si tratta l'iodoro di cetile con ossido di cetile e di sodio alla temperatura di 110°; il prodotto si esaurisce con acqua bollente per privarlo dell'iodoro sodico prodottosi, e poi si fa cristallizzare nell'etere o nell'alcool bollente.

L'ossido di cetile cristallizza in lamette lucenti, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool e nell'etere; sono liquefatti a 55°, tra 53 e 54° si consolida in massa raggiata. A 300° circa distilla quasi senza alterarsi, spandendo odore simile a quello dei corpi grassi.

L'acido solforico concentrato lo scompone, ma l'acido cloridrico e l'acqua regia stessa non lo attaccano.

Ossido di cetile e di etile, $(C^{16}H^{33})(C^2H^5)O$ (Becker). — Si prepara facendo reagire l'ossido di cetile e di sodio con iodoro di etile.

Forma lamelle solubili nell'alcool e nell'etere, fonde a 20° c.

Ossido di cetile e di amile, $(C^{16}H^{33})(C^5H^{11})O$ (Becker). — Si ottiene come il composto precedente, al quale somiglia moltissimo, salvo che fonde a 30 c.

Ossido di cetile e potassio o Cetilato di potassio, $(C^{16}H^{33})KO$. — Si ottiene facendo reagire il potassio con l'alcool cetilico.

Ossido di cetile e di sodio o Cetilato di sodio, $(C^{16}H^{33})NaO$ (Frémy, 1852). — Il sodio converte l'alcool cetilico in cetilato sodico svolgendo idrogeno, e se si opera a 100° la reazione presto è terminata.

Questo ossido misto è solido grigio giallastro, comincia a fondere a 100°, a 110° è ridotto tutto in liquido chiaro. L'acqua a 100° non si altera punto, ma l'acido cloridrico lo trasforma in alcool cetilico.

L'iodoro di cetile reagendo sopra di esso a 110° dà luogo alla formazione dell'ossido di cetile:

$$(C^{16}H^{33})NaO + (C^{16}H^{33})I = NaI + (C^{16}H^{33})^2O.$$

Ponendo, sciolto di anilina alla temperatura di 120° a contatto di cetilato di sodio, producesi iodoro sodico, ed un corpo meno fusibile e più solubile nell'alcool ordinario dell'alcool cetilico.

Il cetilato sodico reagisce col cloroformio e col cloruro di etilene, ma non si conoscono i prodotti che in tali casi si formano (Tottschoff).

Solfuro di cetile o etere cetilsolfidrico, $(C^{16}H^{33})^2S$ (Frémy). — Si fa bollire una soluzione alcoolica di monosolfuro di potassio con 8 o 10 gr. di cloruro di cetile per 4 ore circa; si lascia freddare la materia oleosa che trovasi nel liquido alcoolico, si separa, si fonde nell'acqua bollente, dopo averla lavata, e si fa cristallizzare più volte di seguito in un misto di alcool e di etere fino a che il prodotto non fonde tra 57 e 58°.

Il solfuro cetilico forma pagliette leggere, fusibile come l'argento, fonde circa a 57°,5, e si consolida a 54° in una massa raggiata appena appena solubile nell'alcool freddo, è molto solubile nell'alcool bollente, e più nell'etere.

L'acetato di piombo produce nella sua soluzione alcoolica un precipitato fioccoso bianco, che a freddo tarda a deporsi; ma con liquidi saturi a caldo si separa all'istante. Il composto piombico non si scioglie nel acqua, nell'alcool, e neppure nell'etere.

Il solfuro di cetile infine è lentamente scomposto dall'acido nitrico allungato e bollente.

Solfuro di cetile e idrogeno, mercaptano cetilico o solfidrato di cetile, $(C^{16}H^{33})HS$ (Frémy). — Si prepara facendo reagire due soluzioni alcoliche di solfidrato di potassio e di cloruro di cetile; il prodotto, che contiene una certa quantità di solfuro di cetile, si purifica aggiungendo al liquido alcoolico del acetato di piombo e dell'acqua; il precipitato che si forma lavasi con acqua, poi si tratta con etere, che scioglie il solfuro di cetile e di idrogeno.

Forma pagliette simili a quelle del solfuro cetilico; fonde a 54°,5, si consolida al di sotto di 44° in masse dendritiche; insolubile nell'acqua, si scioglie nell'alcool caldo e nell'etere. La sua soluzione alcoolica dà precipitato bianco con i sali d'argento e con il cloruro mercurico, ma non con i composti del piombo, del platino e dell'oro. Con l'ossido di mercurio non reagisce in modo apprezzabile, nè anco a temperature elevate.

Bisolfuro cetilico. Vedi vol. 3° pag. 294.

Solfato acido di cetile o acido solforcetilico, $SO^4H(C^{16}H^{33})$ (Dumas e Péligot).

Scaldando col bagno marina l'alcool cetilico mescolato con acido solforico concentrato, ed agitando, si forma il solfato acido di cetile, il prodotto si scioglie nell'alcool, si satura con soluzione alcoolica di potassa, e tosto si depone solfato di potassa e l'alcool cetilico non combinato, si filtra e si evapora, e il composto che cristallizza si discioglie nell'alcool assoluto per privarlo di un po' di solfato di potassa, e si cristallizzare per due volte in questo liquido, e per avere affatto scevro di alcool cetilico si tratta con etere.

Il prodotto adunque non è solfato acido di cetile, ma solfato di cetile e di potassio, o solfocetilato di potassio, il quale si fugge in pagliette perlacee bianchissime, non fusibili, insolubili nell'etere, solubili nell'alcool caldo, poco solubili nell'acqua, anche se calda.

Scaldato con cianuro di potassio a 140° dà luogo al cianuro di cetile.

Eteri cetilici. — Gli eteri cetilici sono stati studiati da Tottschoff (1860) e specialmente da Delffus (1864), ma questo non riuscì ad ottenere l'acetato, come quegli non potè conseguire l'analisi. Delffus inoltre notò che tanto più facilmente potevansi otte-

nero gli eteri cetilici omologhi, quanto più elevato era il peso molecolare dell'acido da eterificare.

Acetato di cetile, $C^4H^3O^2.C^{16}H^{33}$ (Delffs, 1864). — Si prepara facendo passare dell'acido cloridrico secco nella soluzione acetica dell'alcole cetilico riscaldato, composta in rapporto, aggiungendo dell'acqua, che separa un olio; questo si lava con soluzione allungata di carbonato sodico, poi con acqua calda fino a che non ha più reazione acida.

L'acetato cetilico è liquido oleoso, incoloro, con odore acetico; a 14° è si rapprende in massa cristallina, composta di aghetti, fonde tra 18 e 19° c., la sua densità è 0,858 a 20° c., alla pressione di 202 millim. non distilla rimanendo la pressione barometrica esterna a 752,5 millim. tra 220 e 225° c.

Butirrato di cetile, $C^4H^7O^2(C^{16}H^{33})$. — Si ottiene come il precedente (Delffs). È un olio di odore butirrico leggero, congela a 15° c., fonde a 20° c., bolle tra 160 e 170° alla pressione di 202 millim.

Valerianato di cetile, $C^5H^9O^2(C^{16}H^{33})$. — Anche questo etere cetilico si prepara come l'acetato corrispondente (Delffs).

Si presenta in massa di aspetto grasso, dotato dell'odore dell'acido valerianico, fonde a 22° c., solubilissimo di nuovo a 20° c., la sua densità è 0,852 a 20°, bolle tra 280 e 290° c. alla pressione di 202 millim.

Succinato di cetile, $C^4H^4O^4(C^{16}H^{33})^2$ (Tatschoff). — Scaldando per 15 ore un peso molecolare di acido succinico con due pesi molecolari di alcole cetilico in bagno di olio, formasi un prodotto che si purifica trattando con una lievve di carbonato di sodio e facendo cristallizzare più volte di seguito in miscuglio caldo di alcole ed etere.

Il succinato cetilico cristallizza in pagliette oblunghe e bianche, fonde a 58° c., è poco solubile nell'alcole, più in una miscelanza di alcole ed etere, quasi di più nell'etere. La potassa lo scompone in acido succinico ed in alcole cetilico; l'acido solforico lo annerisce.

CETILE (ETERI SOLFOCARBONICI DEL) (*chim. pur.*). Vedi CARBONICI (SOLFO-) ETERI, vol. 3°, pag. 146.

CETILFENILAMMINE (*chim. pur.*). Vedi nel vol. 2°, pag. 277, *Cetilanilina* e *Decilanilina*.

CETINA (*chim. pur.*). — Il principale costituente dello spermaceti o bianco di balena (vedi nel vol. 2° a pag. 18) fu chiamato cetina da Chevreul, e da Smith e Stenhouse più tardi riconosciuto per palmitato di cetile, $C^4H^3(C^{16}H^{33})O^6$, oltre il quale, secondo Heintz, altri eteri cetilici in piccole quantità si troverebbero nella cetina stessa, che per conseguenza, piuttosto che una specie chimica, dovrebbe ritenersi come un miscuglio.

Anche nell'olio di delfino esiste un corpo cristallizzato identico alla cetina.

Per preparare la cetina si polverizza lo spermaceti e si tratta con alcole freddo per privarlo dalla materia oleosa; poi si fa cristallizzare il residuo nell'alcole assoluto e bollente, con che si ottengono pagliette perlacee trasparenti, molbide, insipide, fusibili a 49°.

100 p. di alcole a 0,821 di densità sciolgono 2,5 parti di cetina al calore dell'ebollizione, ma nel raffreddarsi essa si depone; l'alcole assoluto, l'etere, non che l'essenza di trementina e gli olii grassi ne possono sciogliere assai più. L'analisi elementare della cetina ha dato le seguenti risultanze:

	Smith	Stenhouse	Teorica $C^{16}H^{33}(C^{16}H^{31}O)O^2$
Carbonio	79,71	78,66	80,00
Idrogeno	13,30	13,21	13,33
Ossigeno	6,99	8,13	6,67

Heintz trattando, sottoponendo il bianco di balena a molte cristallizzazioni per mezzo dell'etere, giunse ad avere una sostanza somigliante alla cetina nell'aspetto, ma fusibile a 53°,5 e contenente:

Carbonio	80,03
Idrogeno	13,23
Ossigeno	6,72

A 360° la cetina può volatilizzare senza subire alterazione, purchè non sia a contatto dell'aria atmosferica; ma tentando di distillarne grandi quantità, e scaldandola con troppa sollecitudine, si scompone e si scinde in acido palmitico e cetene, come prodotti secondari verso il fine della operazione si formano acqua, acido carbonico, ossido di carbonio e gas illuminante, ma forse essi provengono dalla scomposizione delle due prime sostanze.

Con l'acido nitrico si può ossidare la cetina, ma ciò avviene con molta lentezza e con produzione di vapori nitrosi, e se ne ottengono gli stessi prodotti che dà in simil trattamento il sego, la cera ed altri corpi grassi, cioè acido caprinico, adipico, pimelico, ecc.

La cetina si saponifica lentamente con la soluzione acquosa di potassa, ma con la soluzione alcoolica e concentrata (per una parte di cetina 1, circa di alcali caustico), anche a temperatura al di sotto di 100° si scinde in alcole cetilico (etalo) ed in miscuglio di acidi grassi, tra i quali predomina l'acido palmitico, gli altri sono l'acido stearico, il margarico, il cocinico ed il cetico. Per separare questi ultimi, Heintz saponifica la cetina con soluzione alcoolica di potassa, precipita il liquido con cloruro di bario, tratta il sedimento con alcole per portar via l'alcole cetilico, poi fa bollire il precipitato baritico lavato con acido cloridrico allungato e separa gli acidi grassi liberatisi e galleggianti e li lava con acqua bollente; quindi li discioglie in una piccola quantità di alcole bollente, abbandona per qualche tempo la soluzione bollente, preme il deposito, e ripete tali operazioni per una o due volte di seguito, affine di separare gli acidi più

solubili di quelli meno solubili nell'alcole. Le due qualità di acidi separati precipitano con tal quantità di soluzione alcoolica di acetato barrico che valga a far deporre una parte sola degli acidi grassi. Filtra e mentre scompone il precipitato barrico con acido cloridrico e se raccoglie l'acido grasso. È altra parte completa la precipitazione del liquido con soluzione di acetato barrico ed anche questo sedimento scompone con acido cloridrico. Non contento di ciò Heintz rifiutaglie gli acidi grassi ottenuti e continua a precipitarli parzialmente con acetato barrico, fino a che il punto di fusione dei diversi prodotti non è costante. Dalle spermaceti greggi ma non dalla estratta si ricava inoltre dell'acido oleico (Heintz).

CETRARICO ACIDO *chim. pur.* — È detto anche cetrarina ed ha per formola $C^{40}H^{16}O^{8}$. È contenuto nel lichene d'Islanda (*cetraria islandica*) insieme all'acido lichenstearico. Per prepararlo si fa bollire per ½ d'ora il lichene con una mescolanza di alcole forte e di carbonato di potassa, nella proporzione di 15 gr. di carbonato per 1 chilogr. di alcole. I due acidi si trasformano in sali potassici che si sciolgono nel liquido. Il quale filtrato e trattato con acido cloridrico ed acqua bollente, si precipitano in cui sono i due acidi mista insieme con una sostanza verde. Si spoglia il precipitato fino ad esaurimento in 8 a 10 volte il peso di alcole diluito e bollente. L'acido lichenstearico si discioglie mentre rimangono indisciolti l'acido cetrarico e la sostanza verde. Si tratta più volte il residuo con etere puro ed un etere assoluto affine di sciogliere la sostanza verde, e continuando finchè rimanga tutta per intero ciò che rimane è acido cetrarico che si fa discogliere nell'alcole forte e bollente. Nel raffreddare il liquore alcoolico lo depone in aghetti delicati persone colorati che si devono purificare facendoli bollire col nero animale, sciogliendoli nella potassa caustica e decomponendo il sale potassico coll'acido cloridrico.

L'acido cetrarico cristallizza in aghetti finissimi, di un bianco splendente, sodri, di sapore amaro schietto, pochissimo solubili nell'acqua, poco nell'etere e facilmente nell'alcole bollente. Imbrunisce allorchè si fanno bollire con acqua, imbrunisce pure facendone bollire la soluzione alcoolica, e quando la bollitura si protrae quando un alcali, l'abbrunimento riesce più profondo.

L'acido solforico dapprima colora in giallo l'acido cetrarico e poscia in rosso, la massa diventa gelatinosa, indi si scioglie, ed aggiungendo dell'acqua si precipita un acido oleico.

L'acido cloridrico lo scioglie in tenuissima proporzione mentre la parte indisciolta piglia un colore azzurro cupo. La materia azzurra così formata si scioglie in rosso nell'acido solforico, d'onde l'acqua la riprecipita nell'azzurro primitivo, si discioglie eziandio in una mescolanza di protocloruro e di percloruro di stagno, d'onde gli alcali fanno precipitare una lacca azzurra.

L'acido nitrico ossida l'acido cetrarico ingenerando dell'acido oxalico ed una sostanza resinosa gialla, il cloro ed il bromo non ambrano atto ad ossidarlo.

Il cetrarato acido di potassa in soluzione alcoolica è precipitato in rosso cupo dal percloruro di ferro, e il liquido sovrastante al precipitato apparisce colorato in rosso di magna.

L'acido cetrarico scaccia l'acido carbonico dai carbonati alcalini e forma dei sali minimi nell'acqua e nell'alcole di colore giallo di sapore amaro e insopportabile e d'onde gli acidi farti le reprecipitano incolore. Ha tendenza ad ingenerare dei sali acidi. Allorchè si mesce un cetrarato alcalino neutro con tanto di acido cloridrico che non basti per tutto l'alcali, si dispone un cetrarato acido gelatinoso, di lievitare difficile e che si dissecca all'aria senza alterazione. I cetrarati neutri si decompongono in contatto dell'aria quando se ne vuole svaporare la soluzione, imbruniscono e perdono il sapore amaro, per cui fa d'uopo concentrarli nel vuoto.

Cetrarato ammonico. — L'acido cetrarico assorbe 10,2 per 100 di gas ammoniaco e si trasforma in un sale che ha l'aspetto di una polvere gialla, solubile nell'acqua.

Cetrarato di piombo, $C^{40}H^{14}Pb^{2}O^{8}$. — Precipita in fiocchi gialli, perfettamente insolubili nell'acqua, allorchè si versa dell'acetato di piombo nella soluzione di cetrarato ammonico.

Cetrarato d'argento. — È un precipitato giallo che imbrunisce rapidamente.

CETACEICO ACIDO (*chim. pur.*). — Acido trovato nei semi della sebadiglia, e forse contenuto anche nell'olibano e nel cotichino saturnino. Per prepararlo si cuce l'etere ed estratto la sostanza oleosa dai semi della sebadiglia, si saponifica colla potassa, si decompone coll'acido tartarico il sapone, si distilla, si contrassegna la sostanza colla barita, si svapora a secco il sale barritico e questo si scalda con acido fosforico acquoso. L'acido cevadico sublima in aghi bianchi e perlacei. È solubile nell'acqua, alcole ed etere, e nell'odore somiglia all'acido butirrico. Fondesi a 30° c., ed a qualche grado di più si sublima. Il sale a cui dà nascimento possiede odore speciale. Il cevadato di ammoniaca forma un precipitato bianco con sali di ferro.

CEYLANITE (*chim. min.*). — Varietà di spinello proveniente dall'isola di Ceylan. Da un'analisi di Gentin risulta per la sua composizione

Allumina	57,20
Protossido di ferro	20,54
Magnesia	18,24
Silice	3,15
	99,10

CHAMOISITE (sin. *Minerai de fer in grani*, *Berthierina*, *Berthierite*) (*chim. min.*). — È un assai importante minerale di ferro, abitualmente granulare, con struttura oolitica, che forma delle masse nel calcare ammonitifero di Chamoison, presso San Maurizio nel Vallese. La varietà detta berthierina costituisce un giacimento considerevole di minerale ferroso ad Hayange nella Mosella, mostrandosi ancora nelle miniere della Sciampagna, della Borgogna e della Lorena. La durezza della chamoisite giunge a 3, il peso specifico a 3. 3,4. Color grigio verdastro, quasi nero. Debolmente attraibile dalla calamita. Facilmente fusibile e attaccabile dagli acidi, deponendo silice gelatinosa.

I. *Chamoisite*, II *Berthierina*, analisi ambedue eseguite dal Berthier.

	I	II.
Silice	14,3	12,4
Allumina	7,8	7,8
Protossido di ferro	60,5	74,7
Acqua	17,4	5,1
	100,0	100,0

CHARA FETIDA (*chim. gen.*). — Schulz-Heath analizzò le ceneri di questa pianta, nelle quali riscontrò una proporzione veramente notevole di calce, dacchè si ragguagliò fino a 42,7 per 100, e quasi totalmente in istato di carbonato. In due incenerimenti della pianta se ne ottenne una volta 34,58 per 100 di residuo minerale, ed in altra 68,59. Da 100 p. di pianta fresca ebbe 16,16 di materia secca, di cui 10,4 di carbonato di calce.

CHATHAMITE (*chim. min.*). — Varietà di smaltina (cobalto arsenicale monometrico), con considerevole proporzione di niccolo. Fu analizzata da Shepard. Proviene da Chatham nel Connecticut.

As.	70,00
Co	1,35
Ni.	12,19
Fe.	17,70
	101,24

CHAYA (RADICE DI) (*chim. tecn.*). — Con questo nome è nota in commercio la radice dell'*oldenlandia umbellata* che cresce sulle coste del Coromandel, ed è coltivata per uso dei tintori e stampatori di calicò. Si adopera a somiglianza della robbia, e vuolsi che fornisca un colore rosso anche più bello, di cui sono tinte le bambagine di Madras.

CHEIRANTHUS CHEIRI o **VIOLA GIALLA** (*chim. gen.*). — I fiori odorosi di questa pianta posseggono un sapore amaro somigliante a quello del crescione, e contengono una sostanza che piglia il colore del carmino pel contatto dell'acido solforico. Hochleder trovò della mirosina nei semi di essa, ma non l'acido mirosico.

CHELERITRINA (*chim. gen.*). — Alcaloide che fu estratto da Probst dalla peligonia maggiore e che sembra non diverso dalla sanguinarina (vedi SANGUINARINA).

CHELIDONICO ACIDO, $C^{10}H^{4}O^{6}$ (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Probst, il quale lo trovò nel *chelidonium maius*, pianta nella quale abbonda maggiormente nel tempo della fioritura, essendovi diffuso in tutte le parti. È accompagnato dall'acido malico e forse dal fumarico, in combinazione colla calce e con alcaloidi.

Lerck, che ne fece uno studio accurato, insegnò a prepararlo nel modo seguente: si sottopone a spremitura la chelidonia fresca; se ne coagula il succo col mezzo dell'ebollizione, si inacidisce coll'acido nitrico e si aggiunge nitrato di piombo. Ne precipita il chelidonato di piombo, mentre il malato, formatosi contemporaneamente, rimane in soluzione. Fa d'uopo non eccedere nè coll'acido nitrico nè col nitrato di piombo, perchè il chelidonato si scioglie in un eccesso dell'uno e dell'altro. Il precipitato è cristallino e colorato, e consta di un sale doppio di calce e di piombo, che si stempera nell'acqua e che si decompone nell'acido solfidrico. L'azione è molto lenta, onde fa d'uopo rinnovarla più volte, decantando ogni volta il liquido acido, contenente acido chelidonico libero e chelidonato acido di calce. Si satura colla calce, si fa bollire con carbone animale e si feltra; il sale di calce cristallizza per raffreddamento. Questo si decompone col carbonato d'ammoniaca, si feltra, si concentra il liquido, si unisce col doppio volume d'acido cloridrico diluito, e l'acido chelidonico si depone in massa cristallina, che si spreme, si lava con un poco d'acqua, si ridisciolge nell'acqua bollente.

L'acido chelidonico cristallizza in lunghi aghi incolori e setacei, quando la soluzione ne fu evaporata lentamente all'aria; in aghetti bianchi, se è cristallizzato da una soluzione bollente raffreddata con rapidità. È solubile più nell'acqua calda che nella fredda, e la soluzione nell'acqua bollente forma una massa sodaa nel raffreddare. Probst trovò che a 0° c. una parte dell'acido abbisogna di 166 p. di acqua per discioglierla, e di sole 26 parti a 100°. Si scioglie pure nell'alcole, ma scarsamente, 1 parte dell'acido esige 700 di alcole di 75° centesimali a 12°. Si scioglie ancora negli acidi deboli, nell'acido solforico concentrato si scioglie a freddo senza alterazione, ma scaldando si colora di giallo, poscia di porpora, indi di nero, con sviluppo di acido solforoso. L'acido nitrico concentrato è quasi privo di azione su di esso; quando è diluito lo ossida lentamente, svolgendo del biossido d'azoto e dell'acido carbonico e formando un nuovo acido senza che si ingeneri dell'acido ossalico.

Quando è in lunghi aghi, dall'evaporazione spon-

tazza, contiene 3 atomi d'acqua (12,7 per 100). Se in aghetti fini dalla soluzione bollente ne contiene 2 (9,1 per 100) i quali perde parzialmente scaldandolo a 100°, ovvero bruciandolo sopra l'acido solforico. Leeck afferma che l'acido secco a 100° contiene ancora l'atomo d'acqua, e scaldato a 150° ne ritiene solo un mezzo atomo, ma forse in allora comincia a decomporsi, perchè il residuo si rammollisce, si imbrana e svolge de l'anidride carbonica. Scaldandolo forte all'aria, si accende e arde con lieve esplosione.

Nella sua decomposizione al calore, mentre svolge l'anidride carbonica, sublima ancora una sostanza cristallina che è fusibile a 54°, il residuo bruno trattato coll'acqua fornisce la soluzione una materia pure cristallina che è precipitabile dall'alcole, e che forma un sale d'argento solubile a caldo e cristallizzabile per raffreddamento. Detto sale fu analizzato da Wolde, che ne trovò la formola $C^{14}H^{14}Ag^2O^{14}$, e da cui separato l'argento, si ha un acido libero, cristallizzato in aghetti bianchi, fusibili a 230°, e la cui formola sarebbe $C^{14}H^{16}O^{14}$.

Talune pone in dubbio l'esattezza delle formole, non parendo probabile che l'acido chelidonico, la cui molecola contiene C^7H^4, possa convertirsi in un prodotto la cui formola conterrebbe $C^{14}H^{16}$.

L'acido chelidonico, a somiglianza degli acidi forti, scioglie il ferro e lo zinco, con sprigionamento d'idrogeno.

Allorquando si tratti col bromo, s'aggiunge dell'acqua e si distilla, passa un olio pesante, e nella storta rimane un residuo acquoso sopranuotato ad un olio più pesante dell'acqua. Quest'olio nel raffreddare si rappiglia in una massa cristallina che è solubile nell'etere, e la cui composizione corrisponde alla formola $C^7H^4Br^2O$. È un composto insolubile nell'acqua e nelle soluzioni alcaline, poco solubile nell'alcole freddo, e solubile nell'ammoniaca a caldo. Scaldandolo si fonde fra 60 e 100° ed imbrunisce a 170°. Vuolsi che sia acetone pentabromato.

Il liquido acquoso sopranuotante al detto corpo contiene dell'acido ossalico, e il liquido alcoolico raccolto nella distillazione è bromoformio.

Chelidonati. — L'acido chelidonico, come abbiamo veduto, è forte abbastanza per sciogliere il ferro e lo zinco con sviluppo d'idrogeno. Decompone anche i carbonati. È bibasico, e dà origine a tre serie di sali, le cui formole sono $(C^7HO^4)''(OH)^2$, $(C^7HO^4)''(OH)(OMe')$ per sali monometallici, $(C^7HO^4)''(OMe')^2$ per sali bimetallici, $(C^7HO^4)''(OMe')^3$ per sali trimetallici. Si conosce ancora qualche chelidonato acido la cui formola è $(C^7HO^4)''(OH)^2(OMe')$, $C^7H^2O^6$.

I chelidonati ad eccesso d'acido si formano dalle soluzioni dei bimetallici, decomposti con l'acido cloridrico a caldo, e si depongono in aghi delicati ed in laminette che mantengono l'acqua di cristallizzazione a 100°, arrossano il tornasole, possono essere neutralizzati e perdono la base allorchè sono replicatamente trattati coll'acido cloridrico.

I chelidonati monometallici si producono scaldando i bimetallici col terzo del loro peso all'incirca di acido chelidonico libero e di un acido minerale diluito. Facendoli ricristallizzare più volte, si scendono in acido libero ed in sali dimetallici.

I chelidonati dimetallici si formano allorchè si neutralizza l'acido con un metallo metallico o con un carbonato, gli alcali e loro carbonati tendono a formare dei sali trimetallici, per lo più sono solubili nell'acqua e cristallizzabili, contengono parecchi atomi di acqua di cristallizzazione che perdono a 150°, ad eccezione dei sali di ammonio e d'argento che diventano anidri a 100°. Non agiscono sul turnasole e sono neutri quelli che ne hanno neutralizzato.

I chelidonati trimetallici provengono dai sali dimetallici trattati con un alcali caustico o carbonato. Parecchi contengono acqua di cristallizzazione, la quale non perdono a 100°. Non agiscono sul turnasole. Col tempo si decompongono in contatto dell'acqua, e quelli dei metalli alcalini, stando all'aria, assorbono acido carbonico e si convertono in sale dimetallico e carbonato. Quelli delle basi neutre sono di un bel cedrino e posseggono un forte potere colorante.

Chelidonati di potassa. — Il chelidonato tripotassico $C^7HK^3O^6$ si depone in cristalli di color giallo da una soluzione concentrata di chelidonato bipotassico mescolata con soluzione alcoolica di potassa caustica. Allorquando è puro non dà reazione acalina, quando è esposto all'aria assorbe l'acido carbonico, trasformandosi in chelidonato bipotassico. Fatto bollire con un eccesso di potassa caustica, fornisce dell'ossalato di potassa.

Il chelidonato dipotassico si prepara dalla decomposizione del sale decalcico e rimane in soluzione.

Chelidonato di soda. — Il sale trisodico non fu mai ottenuto in istato definito.

Il sale disodico, $C^7H^2Na^2O^6 + 4H^2O$, si forma allorchè si decompone il chelidonato decalcico col mezzo del carbonato di soda. Fa d'uopo che non si ecceda col carbonato alcalino, ed si operi con una soluzione troppo concentrata, perchè si avrebbe del chelidonato di bismuto giallo.

È un sale solubilissimo nell'acqua calda e fredda, tanto che è difficile averlo cristallizzato. Tuttavolta per lenta evaporazione si può ottenere in aghetti prismatici, efflorescenti, con 21,16 per 100 di acqua di cristallizzazione, di cui perde 15,5 per 100 a 100°, e il rimanente fra 150 e 160°.

Il chelidonato monosodico, $C^7H^3Na^2O^6 + 2H^2O$, si ha per evaporazione della soluzione del sale precedente a cui si aggiunge un eccesso di acido. Cristallizza in aghetti delicati.

Allorquando si aggiunge dell'acido cloridrico alla

soluzione del chelidonato disodico e si evapora fino a cristallizzazione. Si ha un sale solubile in alcool ed in isopropanolo, la cui composizione corrisponde alla formula $C^7H^3NaO^6 + C^7H^4O^6 + 4H^2O$.

Chelidonati d'ammoniaca — Si conosce il sale chelidonato biammonico $C^7HO^6 \left\{ \begin{matrix} H \\ (AzH^4)^2 \end{matrix} \right.$, il quale si prepara decomponendo una soluzione calda e bollente di sale disodico coll'ammoniaca in eccesso, ovvero una soluzione diluta e bollente del detto sale disodico col carbonato ammonico. L'ammoniaca non dà precipitato ad un sale tribasico giallo per quanto si aggiunga in eccedenza. Se filtra il liquido, si evapora a secco e si ha cristallizzato in aghi ottenuti di un bianco di neve. Nell'evaporazione acquista reazione acida, perchè perde un po' d'ammoniaca. Ciò non succede allorchè si pone a evaporare spontaneamente, caso nel quale cristallizza in una massa trasparente formata di aghi capillari, tanto lunghi quanto è la larghezza del recipiente, e che facendo aggruppare bene i capelli di un tessuto di feltro formato di fibre capillari bianche e sottili. Contengono acqua di cristallizzazione. 2 atomi della quale perdono a 100°, ed in allora somiglia per l'aspetto al solfato di chinina. Non perde ammoniaca nè a temperatura ordinaria, nè a quella dell'acqua bollente, e si disorganizza di 100° sottraendo, svolge del carbonato d'ammoniaca, e formano un residuo che non contiene azoto.

Facendolo sciogliere e cristallizzare più volte nell'acqua a caldo, perde a poco a poco la metà dell'ammoniaca e si trasforma in sale monoammonico che non la contiene.

Chelidonato di barite — Il sale tribaritico

$$(C^7HO^6)^2Ba^3 + 6H^2O$$

si prepara con aggiungere dell'ammoniaca al sale dibaritico, aggiungendo del cloruro di bario e lavando rapidamente il precipitato con acqua fredda. È una polvere di colore cedrino che non perde neppure a 100° l'acqua di cristallizzazione, è poco solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, e che esposto all'aria assorbe l'anidride carbonica.

Il chelidonato dibaritico $C^7H^2Ba^2O^6 + H^2O$ precipita in forma di una polvere cristallina allorquando si aggiunge a poco a poco dell'acqua di barite ad una soluzione satura e bollente di acido chelidonico, e quando un sale solubile di barite col chelidonato disodico. Somiglia ad una farina bianca e cristallina ed è poco solubile nell'acqua. Non cede il suo atomo d'acqua che a temperature superiori a 100°.

Si forma quando un chelidonato acido di barite,

$$(C^7H^3O^6)^2Ba + 3(C^7H^4O^6) + 4H^2O,$$

allorquando si tratta coll'acido cloridrico bollente il chelidonato biaritico. È in aghetti cristallini contenenti 4 atomi di acqua di cristallizzazione.

Il *chelidonato di stronzio* si forma in aghetti cristallini allorchè si lo sciogliere il carbonato di stronzio nell'acido chelidonico.

Chelidonati di calce — Il chelidonato tricalcico $(C^7H^3O^6)^2Ca^3 + 6H^2O$ si forma tra l'ammoniaca e il sale disodico, e precipitando il chelidonato bipotassico ammoniacale con soluzione di cloruro di calcio. È una polvere gialla ed amorfa, pochissimo solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, e che a 100° non perde l'acqua di cristallizzazione.

Il chelidonato biacido si rinviene formato nella chelidonia maggiore (*chelidonium maius*), e cristallizza in aghi prismatici setosi, dalla formula

$$C^7H^4CaO^6 + 2H^2O.$$

È pochissimo solubile nell'acqua fredda e solubilissimo nella bollente, e la soluzione non arrossa il tornasole. Non si scioglie nell'alcool, non inalterato all'aria, e non perde l'acqua di cristallizzazione che a 130°.

Si ha un chelidonato acido di calcio $(C^7H^3O^6)^2Ca + 4H^2O$ quando si decompone coll'acido cloridrico il sale disodico. Cristallizza in aghetti.

Si conosce un *chelidonato di potassio e di calcio*, C^7HCaKO^6, il quale si forma allorchè si versa una soluzione concentrata di chelidonato alcalino nella proporzione di carbonato di potassio sufficientemente necessaria per avere un atomo di potassio per un atomo del calcio disodico. Se la soluzione fosse diluita, la calce precipiterebbe in istato di carbonato.

Chelidonato di magnesia — Agli idrocarbonati, i quali si formano neutralizzando la soluzione acquosa e calda di acido chelidonico col carbonato di magnesia.

Chelidonato di rame. — Il chelidonato di rame si ottiene saturando l'acido chelidonico coll'ossido di rame. È cristallino e possiede reazione acida.

Chelidonato di ferro — Immergendo turnature di ferro nell'acido chelidonico, si svolge idrogeno e si forma il chelidonato ferroso che non si potè ottenere in istato solido, perchè col concentrarlo si ossida e depone dei fiocchi di un giallo sporco.

Il *chelidonato ferrico* $(C^7HO^6)^3Fe^2 + H^2O$, si prepara versando una soluzione di chelidonato disodico in altra di sesquicloruro di ferro, si separa un precipitato di un giallo sporco, leggermente solubile nell'acido acetico ed in un eccesso di sesquicloruro di ferro, pochissimo solubile nell'acqua, e che rimane inalterato seccandolo a 100°. Quando è secco, sottoponendogli un corpo acuto prende lucco e arde completamente con luce splendida, e lascia un residuo di carbone e di sesquiossido di ferro.

Mescolando percloruro di ferro in eccesso ad una soluzione di chelidonato dipotassico, la maggior parte del chelidonato ferrico formatosi rimane in soluzione. Il liquido filtrato è di un giallo pallido, ma gradatamente diventa cupo, opaco e di un nero bruno. Dopo un certo tempo il colore di prima si riproduce, e ciò

rapidamente, unitandolo. Il liquido bruno, trattato con ammoniaca, depone un precipitato rosaceo, che si fa nero quando l'ammoniaca si trova in eccedenza.

Chelidonato di piombo. — Il *chelidonato tripiombico*, $(C^{14}HO^{10})^2Pb^3$, si forma allorchè s'aggiunge ammoniaca al chelidonato dipiombico in soluzione bollente, ovvero quando si precipita il chelidonato dicalcico col nitrato di piombo. Nel secondo caso il solo prodotto contiene un atomo di acqua combinata, ed è in fiocchi di un bianco gallognolo; l'acqua non se ne separa che tra i 130 e 140° e il sale diventa interamente giallo. Nel caso primo, così con liquidi bollenti, il chelidonato tripiombico è anidro, si forma di una polvere giallognolina amorfa, insolubile nell'acqua e solubile nei sali di piombo. L'acqua per sua di levarne decomporne tanto il sale idrato quanto l'anidro, togliendogli una parte dell'acido, e facendo passare il rimanente dal cadmino all'arancio, gli acidi per lo contrario, lo scolorano perchè gli tolgono della base.

Il *chelidonato dipiombico* $C^{14}H^2PbO^{10} + H^2O$, precipita versando a goccia a goccia una soluzione di chelidonato dicalcico in una soluzione diluita di nitrato di piombo. È in aghetti bianchi, od in sopramonta, insolubile nell'acqua fredda, quasi insolubile nell'acido nitrico diluito e nel fumante, solubile, per lo contrario, nell'acido nitrico di concentrazione comune; si scioglie pure nei liquidi che contengono dei sali piombici.

L'acido nitrico nello scioglierlo lo trasforma in chelidonato acido di piombo, sale che non lo paranno esaminato.

Allorchè si mescola nel versare il chelidonato dicalcico col nitrato di piombo, il precipitato che si ottiene contiene di un atomo di sale dipiombico e di un atomo di sale *dicalcico*.

I *chelidonati di cromo e di antimonio* si ottengono per doppia decomposizione in forma di precipitati, che non furono sottoposti a speciale disamina.

Chelidonato di argento. — Il *sale triargentico*, $C^{14}H^3Ag^3O^{10}$, si prepara mescolando una soluzione di nitrato d'argento ad una soluzione di chelidonato tricalcico, o di chelidonato dicalcico a cui si aggiunge dell'ammoniaca. È un precipitato di un bel giallo cadmio, che si altera facilmente nel lavarlo, pigliando un colore verdognolo e poscia non mangiandosi più interamente nell'ammoniaca.

Il chelidonato digrentico, $C^{14}H^4Ag^2O^{10}$, si forma o dalla saturazione dell'acido d'argento nell'acido chelidonico, ovvero trattando il chelidonato dicalcico con una soluzione bollente di nitrato d'argento. Cristallizza in grandi aghi setosi, che si purificano facendoli ridissolvere nell'acqua pura. Sono incolori, somigliano al nitrato d'argento, si conservano gli uni senza annerire e con si alterano sensibilmente anche fino a 130°. Tra 140 e 150° cominciano ad annerire e si decompongono con lieve esplosione. Sono insolubili nell'alcole, ma si sciolgono nell'acqua, nell'ammoniaca e nell'acido nitrico concentrato.

Il chelidonato monargentico $C^{14}H^3AgO^{10} + H^2O$, fu preparato da Wicke. È solubile nell'acqua bollente, e nasce cristallizza per raffreddamento in aghi bianchi, che si mescolano in un precipitato granoso insolubile. Fatto scaldare nell'acido nitrico diluito, si depone in aghetti splendenti, inalterabili a 100° e che perdono una molecola di acqua verso 150°.

CHELIDONINA $C^{20}H^{19}AzO^4$ (?) (chem. pur.) — Alcaloide che fu scoperto da Probst nel chelidonium maius, ma che era stato indicato precedentemente da Peter. Abbonda principalmente nelle radici della pianta, e si ottiene esaurendo le radici con acqua acidulata dall'acido solforico, precipitando coll'ammoniaca, disciogliendo il precipitato nell'alcole contenente dell'acido solforico, precipitando di nuovo con ammoniaca, lavando il nuovo precipitato e trattandolo coll'etere, il quale lascia indisciolta la chelidonina, impadronendosi di un altra base che l'accompagna, che è la chelerytrina o sanguinarina.

Il residuo non disciolto nell'etere è ripreso nella minor quantità possibile di acqua acidulata con acido solforico. Se ne fa una soluzione che si versa con il volume di acido cloridrico concentrato; il solo dopo un breve tempo si ha un precipitato granoso di cloridrato di chelidonina. Tale precipitato digerito coll'acqua ammoniacale, lascia libera la chelidonina, la quale può essere cristallizzata o sciolta nell'alcole e nell'acido acetico.

È una base che cristallizza in piccole tavole incolorite, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcole e nell'etere, fusibile a 120° in un olio incolorito, e decomponibile a più alta temperatura. A 100° perdono i 2 atomi di acqua di cristallizzazione che contengono.

La chelidonina si scioglie facilmente negli acidi, formando dei sali che hanno un sapore amaro e arrossano il tornasole. Quelli degli acidi debili e volatili, come l'acetato, si decompongono evaporandone la soluzione; aggiungendo ammoniaca alle soluzioni saline della chelidonina si induce un precipitato bianco in forma di coagulo, il quale si contrae col tempo in una massa granolare cristallina. La tintura di galla precipita i sali di chelidonina.

Il *cloridrato* è cristallizzabile, e ha d'uopo di 335 parti d'acqua per 1 B per disciogliersi.

Il *cloroplatinato* $(C^{20}H^{19}AzO^4 \cdot HCl)^2PtCl^4$, è un precipitato fioccoso talvolta granoso che fornì sull'analisi 17,48 e 17,60 per 100 di platino. Il *nitrato* è brevemente solubile nell'acqua; il *solfato* e il *fosfato* sono più solubili tanto nell'acqua quanto nell'alcole, e tutti tre sono cristallizzabili. L'*acetato*, che si prepara decomponendo il solfato di chelidonina coll'acetato di barite, è solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, e mescolato rimane in una massa gommosa.

CHELIDONINICO ACIDO, $C^{14}H^{10}O^{8}$ (*chim. gen.*). — È un altro acido, che è contenuto nella grande chelidonia (*chelidonium maius*), e fu trovato da Zwenger. Allorquando la decozione della pianta è acidulata coll'acido acetico, e indi si tratta con acetato o nitrato neutro di piombo, precipita il detto acido chelidonico mentre l'acido chelidoniniico rimane in soluzione. Se poi si aggiunga al liquido dell'acetato basico di piombo, ma non in eccedenza, precipita l'acido chelidoniniico in combinazione col piombo. Se raccolgo il precipitato, si lava, si stempera in acqua, si decompone con acido solfidrico, si filtra, si separa il liquido, e si ripiglia il residuo con etere, il quale evaporando lascia l'acido chelidoniniico in cristalli duri, gialli e mammellonati.

È facilmente solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere; si separa dalla soluzione acquosa in cristalli duri, bianchi ed aciduli, aventi la forma di un prisma romboidale obliquo, che si fondono a 105° spandendo un vapore molto irritante.

L'acido chelidoniniico in soluzione acquosa posciachè ha vapore acido forte, decompone i carbonati e scioglie il ferro con sviluppo d'idrogeno. Col nitrato di argento fornisce un precipitato bianco cristallino e poco solubile. Allorchè si tratta coll'acido nitrico l'acido chelidoniniico, esso si trasforma in acido omolico.

CHELIDONANTINA (*chim. gen.*). — Sostanza amara, di color giallo, la quale è contenuta nelle radici, nelle foglie e nei fiori della chelidonia maggiore. Si prepara spremendo il succo della pianta, precipitandolo col nitrato neutro di piombo, decomponendo il precipitato col mezzo dell'acido solfidrico, raccogliendo il solfuro di piombo su feltro, e poscia consumando coll'acqua bollente, dacchè trovasi sovra in precipitamento la chelidonantina.

Cristallizza in aghi confusi, ma più frequentemente la trovai gialla e friabile. È poco solubile nell'acqua fredda, discretamente nella calda, e le soluzioni hanno color giallo, sapore amaro intenso, e non si mostrano alterabili nè dagli acidi, nè dagli alcali.

CHENOPITITE (*chim. min.*). — Arsenato idrato di ferro e rame proveniente dalla Cornovaglia, ove forma delle masse compatte nel quarzo. Durezza = 4.5, peso specifico = 3.93. Lucentezza vitrea, colore verdastro. Polvere verde gialliognola.

I. Analisi di Chouvin; II. Analisi di Pisani.

	I	II.
$As^{2}O^{5}$	33,5	31,10
$Ph^{2}O^{5}$	—	2,30
$Fe^{2}O^{3}$	27,5	25,10
CuO	22,5	31,70
CaO	—	0,34
$H^{2}O$	12,0	8,06
Solubile	3,0	—
	98,5	100,30

Fondesi facilmente al cannello svolgendo vapori arsenicali. Si scioglie facilmente negli acidi.

CHENOPODINA (*chim. gen.*). — Se spremo il succo dal *chenopodium vulgare*, si scalda per un quarto d'ora a 80° c., si evapora a 75° fino a consistenza sciropposa, si ripiglia il residuo con alcole bollente di 85° centesimali.

La soluzione alcoolica, mentre si raffredda, deposita cristalli di nitro, che devono essere separati per filtramento, si distilla a ricuperare l'alcole fino a metà, si evapora il residuo a 75° fino a che sia di consistenza sciropposa, e dal liquido denso, passato qualche tempo, si depongono cristalli granosi di chenopodina, di cui altri si depone dall'acqua madre, allorchè le si aggiunga dell'etere. Vuol essere purificata di battendola con etere finchè apparisca scolorita, indi fatta cristallizzare nell'alcole bollente.

Rausch, a cui si debbono la scoperta, la descrive come una polvere granosa, bianca, acida, insipida, inodora, inalterabile all'aria, rammentata col microscopio in mostra cristallizzata coll'aspetto di aghetti concentrici. Si scioglie in 3 o 4 parti di acqua bollente, da cui si depone granosa, per la massima parte, nel raffreddare. Lasciando a sè per lungo tempo la soluzione acquosa, si guasta ed acquista l'odore della gelatina putrefatta. Si scioglie poco a freddo nell'alcole, più a caldo, cioè 1 p. per 77 di alcole bollente. Le soluzioni non danno reazione nè acida nè alcalina.

Scaldandola a 200° comincia a sublimare in fiocchi bianchi; a 215° si fonde e si sublima per intero, con odore acuto e sgradevole. Trattata colla soda, si trasforma in un acido speciale e svolge ammoniaca.

La soluzione alcoolica, trattata con bromo, deposita una polvere rossa, e il liquido fornisce cristalli cubici di *bromidrato di chenopodina*. Anche il *cloridrato* cristallizza in cubi, e produce col cloruro platinico un precipitato giallo chiaro. Il *solfato* ed il *nitrato* cristallizzano in aghetti romboidali.

Ha per formola $C^{14}H^{13}AzO^{4}$.

CHENOPODIO (*chim. gen. e farm.*). — Alla famiglia delle chenopodee appartengono varie piante che conservano nel loro nome botanico quello generico di *chenopodium*, e che furono argomento di chimici ed chimici indagini per conoscere la natura di taluni dei principi contenuti nei medesimi.

Il *chenopodium botrys* L. è vischioso al tatto, di odore gradevole, e si usa in infusione contro la tosse.

Il *chenopodium ambrosioides* L., od *erba ambrosia del Messico e la dal Messico*, si coltiva nei giardini; ha odore fortissimo e gradevole, sapore amaro ed aromatico. Si pigia in salsa come stomachico e tonico, ed i frutti si adoperano come anelmintici.

Becker ne sottopose le foglie alla distillazione con

acqua, e ne ottenne 1½ p. di olio essenziale da 120 p. di foglie. Tale essenza era di colore giallo-verdognolo, di odore aromatico e di sapore fresco. Hirzel la disidratò sul cloruro di calcio, la rettificò, e l'ebbe scolorita e col punto di bollitura tra 179 e 181° c.

Chenopodium anthelmynticum, od *anserina vermifuga*. — Altra pianta americana, molto odorosa, che forma dei piccoli frutti, sì piccoli che loro si dà nome di semi, i quali sono molto aromatici e somigliano per l'odore a quello dell'erba ambrosia. Se ne estrae un olio essenziale, che si adopera, come i frutti, in qualità di antelmintico.

Chenopodium maritimum. — È una pianta che cresce su di una striscia di terra bagnata talvolta dal mare, e fu analizzata da Harms, il quale vi trovò:

	Nei fiori e germogli	Negli steli
Potassa	4,4	3,1
Soda	2,3	5,0
Calce	4,2	4,4
Magnesia	6,6	2,0
Sesquiossido di ferro	4,3	2,5
Anidride carbonica	0,9	0,8
Anidride solforica	3,0	3,3
Anidride silicica	2,4	2,0
Cloruro di sodio	71,9	76,9
	100,0	100,0

Vi riscontrò anche traccie di manganese. Dai fiori e germogli ebbe 31,9 per 100 di ceneri, e dagli steli 24,3. L'*aster tripolium*, che gli cresceva accanto, fornì pure una quantità notevole di ceneri, ed in esse il 65 per 100 circa di cloruro di sodio.

Chenopodium olidum, chenopodium vulvaria. — Pianta arborea, comune nei luoghi incolti, e crescente lungo i muri e nei cimiteri. Esala odore di pesce imputridito, e fu raccomandata come antisterica.

Chevallier e Lassaigne analizzandola vi riscontrarono del *carbonato d'ammoniaca*, dell'*albumina*, dell'*osmazoma*, una *resina aromatica* e molto *nitrato di potassa*.

Dessaignes vi trovò un alcaloide volatile, da cui sembra derivi l'odore fetido, avente per composizione C^3H^9Az, e perciò isomero colla trimetilammina e colla propilammina.

Chenopodium quinoa. — Pianta annua del Chilì, coltivata in altri luoghi d'America, a cagione dei semi feculenti, con che si fanno vivande di buon nutrimento.

Voelker trovò nei semi della quinoa, seccati a 100.

Amido	46,10
Zucchero con materia estrattiva	6,10
Gomma	4,60
Olio grasso	5,74
Caseina con un poco di allumina solubile	6,91
Fibra vegetale	9,53
Albumina insolubile con altro composto albuminoide	13,95
Ceneri	5,05
	99,08

Le ceneri, dedotto il carbone e la sabbia, contenevano:

Potassa	36,76
Calce	2,45
Magnesia	13,61
Sesquiossido di ferro	1,78
Anidride fosforica	38,99
Anidride solforica	3,36
Silice	2,19
Cloruro di sodio	1,31
	100,00

CHEROFILLINA (*chim. gen.*) — Polstorf sottopose a distillazione dei semi pestati del *chærophillum bulbosum* con acqua e potassa caustica; saturando poi coll'acido solforico lo stillato, svaporando e sciogliendo con alcole misto ad etere, ebbe un sale cristallizzato in lamine iridescenti, che s'incarbonivano al calore, e svolgevano l'odore della pianta quando si trattavano coll'idrato potassico. Sembra adunque che nella distillazione passi un alcaloide volatile, cui si diede nome di cherofillina, ma che non fu esaminato.

CHESTERLITE (*chim. min.*) — Varietà del feldispato albite di Chester (C^1), analizzata da Smith e Brush. Vi prevale tanto la potassa, da potersi riguardare il minerale come un ortose, associato a molecole omeomerfe di albite.

Silice	64,97
Allumina	17,05
Perossido di ferro	0,50
Magnesia	0,21
Calce	0,61
Soda	1,69
Potassa	14,02
Ignoto	0,65
	100,30

CHIARIFICAZIONE (*farm.*). — È un'operazione che ha per scopo separare dai liquidi torbidi le particelle solide che vi sono sospese, affine di renderli

chiari e limpidi. La chiarificazione si opera nei diversi modi seguenti

1° Col lasciare il liquido in riposo. Per tal modo le particelle solide sospese si raccolgono in fondo al recipiente, oppure vengono a galla, secondo il loro peso specifico. Giova far uso di recipienti più alti che larghi, affinché questo modo di chiarificazione riesca meglio; e se le materie sospese sono più pesanti del liquido, giova ancora che il recipiente abbia una forma conica, tanto più se si devono chiarificare piccole quantità di liquido. La chiarificazione col riposo di rado riesce completa, perciò spesso si pratica solo come un'operazione preliminare, e si chiarifica in seguito affatto il liquido con altri mezzi. Questo modo ha inoltre l'inconveniente di essere lento, e perciò non conviene per rendere chiari certi liquidi contenenti sostanze facilmente alterabili.

In alcuni casi, durante la chiarificazione col riposo, prendono alcune reazioni chimiche, le quali agevolano l'operazione; così quando si lascia in riposo per molte ore il succo delle bacche di ribes, e altri succhi analoghi, essi perdono la loro consistenza gelatinosa e si chiarificano per alterazione parziale della pectina.

2° La chiarificazione si opera anche per mezzo della coagulazione, il qual mezzo consiste nel rendere solidificarsi di qualche sostanza discolta in un liquido torbido, mercè il qual fatto le particelle della materia che si solidifica si contraggono assai di volume, e ravvolgono come in una fitta rete le materie sospese e disciolte nel liquido divenuto chiaro. La sostanza coagulata si raccoglie alla superficie del liquido, insieme colle particelle ravvolte, e si può separare come una schiuma raggrumata. La coagulazione si opera per lo più a caldo e mediante l'albumina vegetale, il bianco d'uovo e altre sorta di albumina animale, la gelatina e gli acidi.

I succhi vegetali ottenuti dalle foglie, quando vengono rescaldati, si dividono in un liquido chiaro e in una materia raggrumata di color verde, quindi è formata dall'albumina vegetale, che, coagulatasi, trattiene imprigionate le clorofilla e le altre sostanze insolubili.

Il bianco d'uovo serve a chiarificare i sciroppi e altri liquidi. A questo fine si sbatte fortemente con un poco d'acqua l'albume d'uovo, affine di ottenere una soluzione di albumina; questa soluzione si getta poco per volta nella soluzione da mettere bollente, oppure, meglio, si mescola col liquido freddo e quindi si fa bollire. In ogni caso l'albumina si coagula, chiarifica il liquido, alla superficie del quale si raccoglie in forma di densa schiuma che si può togliere agevolmente.

Il sangue di bue e quello di altri animali si adoperano invece dell'albume d'uovo in alcune grandi industrie, come sostanze chiarificatrici.

Una soluzione di gelatina serve a chiarificare a freddo i vini bianchi, per le proprietà che questa sostanza possiede di combinarsi colle materie colorate del vino e di precipitare poco per volta in fondo al recipiente, trascinando seco le materie sospese.

Gli acidi servono a chiarificare alcuni liquidi contenenti sostanze albuminoidi, per le proprietà che godono di coagulare alcune di queste e di decomporre alcune combinazioni solubili di essi. Alcuni succhi vegetali si possono chiarificare in questo modo, ed è l'acido lattico formatosi nell'acidificazione del latte, che cagiona il chiarificarsi di questo per il coagularsi della caseina e il separarsi del siero.

3° La colatura per tela e per panno, la filtrazione per carta, attraverso la sabbia, il carbone, la lana (vedi ACQUE DOLCI E POTABILI), sono altri mezzi di chiarificazione di frequente uso, i quali servono per sé soli a rendere limpidi molti liquidi, mentre altre volte si cominciano a chiarificare col riposo oppure colla coagulazione.

Quando si hanno grandi masse di liquido chiarificato con questi due ultimi mezzi, difficilmente si ricorre per ultimo alla colatura o alla filtrazione, ognora si ricorre invece alla decantazione. Questa operazione consiste nel separare un liquido limpido dal suo sedimento, inclinando cautamente il recipiente per far scolare il liquido chiaro, invece di muovere il recipiente dal posto, si può decantare il liquido con un sifone, il cui braccio più corto non tocchi il sedimento deposto, oppure si può far uso di recipienti muniti di fori di efflusso, posti a diverse altezze dal fondo.

CHICA (*chim. tecn.*). — È nota ancora con nomi di carmino, carmigno e carminio, quantunque intimo ogni che tra la chica e il carminio passi una differenza, se questo che il rosso di chica sia meno puro dell'altro, entrambi derivano dalla stessa pianta, la bignonia chica.

La chica o rosso di chica è usata dagl'Indiani del Rio Meta e dell'Orenoco per colorirsi di rosso il corpo. Quei selvaggi raccolgono le foglie della bignonia chica, le fanno bollire lungamente nell'acqua, filtrano per tela il liquido che tiene stemperata la fecola rossa, e vi aggiungono dei pezzetti di corteccia di un albero detto *arnotto*. La fecola ne è precipitata immediatamente, è lavata, spremuta, ridotta a focaccia e posta a disseccare.

Ha l'aspetto di una materia rossa di cinabro, è insipida e inodorosa, è più pesante dell'acqua, frugandola col dito, la colora, e strofinata con un corpo duro prende lustro metallico. Scaldandola si decompone senza fumare. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole a 30°, ed a caldo in un bel rosso di rubino; solubile nell'etere. Allorquando fu sciolta nell'alcole, se vi si aggiunge dell'acqua non precipita, ma scaldando, in allora si dipana. Si scioglie negli alcali col colore della fecola del vino, ed è riprecipitata dagli

acidi. Trattandola coll'acido acetico concentrato e coll'acido cloridrico vi si scioglie in rosso-bruno; coll'acido solforico diluito ed a caldo forma un liquido arancione, che nel raffreddare depone una materia rosso-aranciata e granulosa, e che precipita una materia di un porpora cupo quando si satura l'acido coll'ammoniaca.

Il cloro fa passare al bruno chiaro il rosso della chica; l'acido nitrico vi agisce sopra e lo trasforma in una mescolanza di acidi picrico, anisico, cianidrico ed ossalico.

Allorquando si scalda in recipiente chiuso con una mescolanza di alcali e di glucosio, la chica forma per riduzione un liquido azzurro, il quale imbrunisce rapidamente all'aria, d'onde l'acido cloridrico precipita dei fiocchi di un rosso aranciato.

Erdmann vanamente avrebbe tentato di fissarla sui tessuti con vantaggio: ma forse non vi riuscì per non avere raggiunte le condizioni convenienti a tale tintura, essendo noto che si adopera da lungo tempo nell'America settentrionale quanto nell'Europa per gialli e rossi sul cotone e sulla lana.

Il rosso della chica analizzato da Erdmann mostrò di corrispondere alla formola $C^{18}H^{14}O^{5}$ e sarebbe un isomero dell'acido anisico.

CHILDRENITE (*chim. min.*). — Questo minerale è fosfato di ferro, di manganese e di allumina idratato. Analizzato dal Rammelsberg, diede il risultato seguente:

$Ph^{2}O^{5}$	28,92
$Al^{2}O^{3}$	14,44
FeO	30,68
MnO	9,07
MgO	0,14
$H^{2}O$	16,98
	100,23

Cristallizza nel sistema trimetrico, e nelle sue forme sogliono prevalere le faccie di un rombottaedro, di un secondo prisma orizzontale e le basi; assumendo perciò i cristalli aspetto quasi esagonale. Durezza = 4,5 . 5, peso specifico = 3,18 . . 3,24. Colore giallastro o bruno, polvere gialla. I cristalli sono translucidi.

Nel tubo chiuso svolge acqua, neutra. Al cannello si espande in ramificazioni fondendosi sugli spigoli in massa nera; colora la fiamma in verdastro pallido. Scaldata sul carbone annerisce e diviene magnetica. Dà colla soda le reazioni del manganese. È solubile nell'acido cloridrico.

Si trova in cristalli o in rivestimenti cristallini insieme a varii minerali (quarzo, siderose, pirite, apatite, ecc.), presso Tavistock, nel Devonshire, e nella miniera Crinnis in Cornovaglia.

CHILERITE (*chim. min.*). — È un raro minerale, composto di vanadiato di piombo e vanadiato di rame, che si rinvenne solo allo stato terroso nella miniera argentifera, detta Mina de la Marqueza, al Chilì. Se ne hanno due analisi di Domeyko:

Acido vanadico	13,5	13,33
Acido arsenico	4,6	4,68
Acido fosforico	0,6	0,68
Ossido di rame	14,6	16,97
Ossido di piombo	54,9	51,97
Cloruro di piombo	0,3	0,37
Calce	0,5	0,58
Sesquiossi di Fe. e Al	3,5	3,42
Silice	1,0	1,33
Acqua	2,7	2,70
Creta (miscuglio)	1,0	1,52
	97,2	97,55

Fondesi facilmente al cannello ed è assai attaccabile dall'acido nitrico.

CHILENITE (*var. Schapbachite*) (*chim. min.*). — Si compone essenzialmente di argento e di bismuto. Analizzata da Domeyko, ha dato per la sua composizione

Bi	10,1
Ag	60,1
Cu	6,8
As	2,8
Ganga	19,0

È un minerale amorfo, friabile, di color bianco argentino, che si trova nella miniera Sant'Antonio in Copiapo. La varietà *Schapbachite* di Kenngott sembra essere un miscuglio di bismutina, argentite e galena.

CHIMICA AFFINITÀ (*chim. gen.*) — L'intima unione di due o più sostanze, per la quale formasi una nuova sostanza affatto omogenea, sebbene le sostanze da cui proviene fossero tra loro eterogenee; lo scindersi di un corpo composto in due o più sostanze meno complesse, oppure indecomponibili; i profondi cambiamenti di ogni maniera, che gli agenti fisici e chimici possono far subire alle diverse sostanze naturali, od artefatte che sieno; tutti insomma i fenomeni chimici vengono attribuiti ad una causa sola, ma recondita, cui si dà il nome di *affinità chimica*, e per quanto non si conosca nè punto nè poco la sua essenza, se ne tratta continuamente, e continuamente s'invoca il suo nome, se ne investiga il modo di agire e si tenta di indagar qualche cosa di positivo intorno la sua natura. La diversa maniera con la quale i fenomeni medesimi hanno luogo si è ritenuta fino ad ora quale esteriore ed immediata manifestazione dell'affinità stessa, anzichè effetti più o meno mediati delle condizioni in cui i fenomeni avvengono, e perciò, fino a che la teoria atomica non

è stata universalmente seguita dai chimici, si è considerata ora come una forza sui generis, ora come una specie più o meno bene definita dell'attrazione universale (Newton, Berthollet), ora come effetto dei diversi stati elettrici delle ultime particelle dei corpi (Davy, Ampère, Berzelius, Grotthuss, Gmelin, ecc.), tanto che la storia della chimica (vedasi *Appendice* di questa Opera) tiene conto delle molte opinioni su tale argomento espresse dai più famosi maestri, e ci addita quali e quanti tentativi e speculazioni sono state fatte da un secolo e più a questa parte per sollevare un lembo del velo veramente misterioso in che si avvolge e nasconde ai nostri occhi la causa prima delle chimiche azioni. Abbenchè opera malagevole sia riassumere per sommi capi la storia delle teorie formulate intorno l'affinità chimica, pur tuttavia conviene in questo luogo rimandare brevemente molte nozioni relative alla teoria medesima, segnatamente quelle concernenti i punti principali della dottrina di Bergmann, Berthollet, Berzelius e Ebelmen, che hanno avuto gran credito nelle scuole, ed hanno certamente molto influito in pro del pronto progredire della scienza nostra.

Prima di tutto giova notare che la voce *affinità*, non denotando altro che parentela, include un errore manifestamente, imperocchè i corpi tanto più facilmente si combinano, e la combinazione loro riesce più stabile, quanto più sono di natura differente ed eterogenei, come i metalli ed i metalloidi, per esempio ossigeno e basi o gli acidi, per lo contrario, i corpi semplici congeneri e veramente affini, come il cloro, il bromo e l'iodio, ossigeno e ferro, il manganese ed il cobalto, non manifestano alcuna o solamente pochissima attitudine a combinarsi tra loro, ed i composti che danno origine con la massima facilità si scompongono.

Barchusen (1668), alchemista sì che chimico, di cui abbiamo ancora un opera intitolata *Pyrosophia*, introdusse nel linguaggio scientifico il nome di *affinità*, ma, a dir vero, egli con quella voce intendeva designare un certo vincolo di parentela che, secondo esso, esisteva tra i quattro principii (fuoco, aria, acqua e terra), che in quel tempo si credeva prendessero parte alla composizione intrinseca di tutti i corpi; pel quale vincolo impossibile era separarli tra loro. Comechè il solo comune, come l'aria, l'acqua e la terra, che ci stanno sotto gli occhi, contengono alcun che di estraneo ad essi, intermisto per una stretta e reciproca affinità, e sono ben diversi dai legittimi principii di tutti i corpi. Ma se è vero che Barchusen usò la parola affinità in un'opera chimica, egli è del pari evidente che non può a lui in alcun modo essere attribuito il merito di averla introdotta nelle scienze con un significato ben definito.

Nella vera reazione che ha luogo quando s'immerge nello spirito di nitro, od acido azotico, un pezzo di ferro, Boerhaave non vide altro che un'alleanza costituita tra le parti reagenti, un qualche cosa che aveva più *dell'amore che dell'odio*, come se tra le sporte di nitro ed il ferro si celebrasse una specie di matrimonio. E di ciò egli sostentamente e di continuo si intratteneva con i suoi alunni, per convincerli che i corpi diversi formano con i dissolventi un corpo omogeneo in virtù di una *affinità* loro propria. Nel valore di questo vocabolo c'era sempre molto dell'empirico, ma da quel momento in poi i chimici ne usarono e ne abusarono, in certo qual modo soddisfatti di avere un nome che tenesse il luogo di un concetto giusto e fondato della causa dei fenomeni chimici.

Si trovò modo in seguito di distinguere diverse specie di affinità. Una sostanza posta a contatto con la combinazione di più corpi diversi s'impadronisce di una parte di essi, e mentre ritiene questa in soluzione, ne fa precipitare l'altra parte. Evidentemente, si disse, quella sostanza ha più affinità per alcuni corpi che per altri, e di qui venne l'affinità *elettiva*, che si cercò di determinare sperimentalmente confrontando quella che molte sostanze esercitavano ovvero una o più altri corpi presi come termini di paragone. Geoffroy seniore (1718), per mezzo di esperimenti assai bene eseguiti, compose la prima tavola di affinità, che venne poi mutata, ampliata, corretta in certo modo da diversi, e trasformata anche in tavole simboliche (1). Valga come esempio alcuna delle sue prime tavole, nelle quali viene rappresentata l'affinità dei diversi corpi per gli acidi in generale, poi per un acido determinato e per il solfo. L'ordine in cui sono disposti i corpi quivi designati indica poi che il primo può precipitare e spostare tutti gli altri dalle loro combinazioni, il secondo tutti quelli che lo seguono ma non l'altro che lo precede, e così di seguito.

Acidi

Alcali fissi.
Alcali volatili.
Terre.
Sostanze metalliche.

Acido solforico.

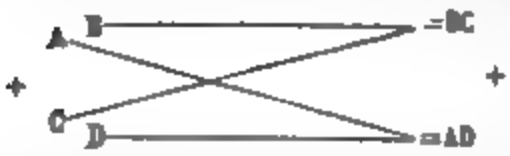
Solfo. Principio.
Alcali fisso.
Alcali volatili.
Terra.
Ferro.
Rame.
Argento.

(1) In queste tavole simboliche a lato del ferro si pone la figura ♂, a lato del rame del rame ♀, presso quello dell'acqua ♒, presso quello della terra ♁, ecc. ecc.

Solfo minerale.

Alcali fissi.
Ferro.
Rame.
Piombo.
Argento.
Antimonio.
Mercurio.
Oro.

Se Geoffroy avesse presentato le sue tavole come compendiosa rappresentazione delle proprie osservazioni, avrebbe fatto cosa contro la quale non ci sarebbe stato da fare appunto di sorta, ma egli invece pretese di avere trovato il modo di poter prevedere l'azione reciproca dei corpi, e così indusse in errore molti chimici pratici i quali tenevano conto dell'ordine e del grado di affinità stabilito dalle tavole di cui discorriamo, e punto guardavano alle condizioni esteriori nelle quali l'azione avea luogo. Si trovò inoltre la maniera di distinguere l'affinità elettiva in semplice e doppia: quando un corpo ha tanta forza attrattiva per un altro già unito chimicamente ad un terzo, da porre in libertà quest'ultimo, l'affinità esistente è semplice; ma ove l'affinità del primo pel secondo è talmente debole da essere di per sè insufficiente a produrre una scomposizione, che può invece cagionare se è unito con un altro corpo, allora, quasi che l'affinità dei due corpi combinati si sommasse, si dice *affinità doppia*. In tal caso i due composti binari mutuamente si scompongono dando luogo a due nuove combinazioni pure binarie, delle quali, in generale, una è insolubile se si opera per via umida, oppure volatile se si opera per via secca. Lo schema seguente può rappresentarsi la mutua scomposizione di due sostanze attribuite al grado di una doppia affinità



Bergmann (1780), che si diè cura di perfezionare la così detta tavola delle affinità, tentò di gettare le fondamenta di una teoria delle affinità chimiche, e ad imitazione, tutti altro che felice, di Newton, che in una sola formola avea saputo riassumere e comprendere le leggi della relazione dei corpi celesti, formulò alcune massime semplici sì, ma non informate a verità, perocchè davano come provato ciò che sovente non potea sperimentalmente provarsi. Prima di tutto egli osservò che l'ordine ed il grado delle affinità a circostanze uguali (per via umida per esempio) è costante, e perciò le proporzioni dei corpi reagenti non possono avere sopra di essa alcun influsso. Per esempio, l'acido solforico ha per le basi affinità maggiore dell'acido nitrico, ma, secondo Bergmann, sciogliendo nell'acqua della soda con quel tanto di acido solforico necessario per formare un sale neutro, e con dell'acido nitrico, l'alcali si deve trovare solamente combinato col primo acido, e non col secondo, ed anche accrescendo fuori di misura la quantità dell'acido nitrico, neppure una minima parte dell'alcali avrebbe potuto togliere al sale neutro. Il grado adunque delle diverse affinità non potea essere che semplicemente determinato, ed infatti, ammettendo Bergmann che fosse stretta dipendenza tra l'affinità degli acidi e delle basi, e le quantità proporzionali, secondo le quali si combinano tra loro per formare dei sali neutri, si trova che una base avesse la maggiore affinità possibile per quell'acido di cui essa neutralizza una maggior quantità, e che un acido presentasse la massima affinità per quella base che in maggior quantità con esso si unisce per formare un sale neutro. A modo di esempio, 40 parti di acido solforico anidro si combinano con 47,1 di potassa, con 38 p. di calce, con 31 di soda, e con 76,5 di baryte (ossido), secondo la scala di Bergmann, la baryte dispiegava maggiore affinità di ogni altra base per l'acido solforico.

Non tardò guari che l'esperienza mettesse in mostra i difetti di siffatta teoria, ed il suo autore, non potendo negare che i fatti la chiarissero spesse fiate, volle pur nullameno sostenerla e trarne in campo delle ignote cause perturbatrici, e delle eccezioni, che avrebbero tanto di numero da prendere quasi tutta il posto della regola generale. La scomposizione di due sali solubili non avvenne, nè all'ordine, nè nel grado stabilito dalle tavole; e si credè provvedere al difetto della teoria immaginando delle affinità quaternarie più o meno altre, come dire capaci, e no, di alterare la composizione dei corpi costituenti un dato sistema, e delle *affinità doppie*, ed altre che le une intoccavano l'effetto delle altre, impedivano la scomposizione dei due sali e lo scambio delle basi in essi contenute. E perfino si rappresentarono con numeri queste diverse specie di affinità, andando a tentoni di approssimazione in approssimazione; ciò che in vero repugna all'indole di una scienza sperimentale quale è, ed è sempre stata, la chimica. La voga che ebbero per un certo tempo le tavole e le opinioni del Bergmann in più di un caso recarono non poco nocumento ai pratici e agli industriali che le seguirono. Di fatto, come sopra dicemmo nell'ordine dell'affinità delle basi per l'acido solforico, la baryte è la prima nelle tavole di Bergmann. Ora, nel tempo della prima rivoluzione francese mancando la soda, la Francia fu costretta a provvedersene in casa propria, fabbricandola con un processo economico.

di quanti han tanto che potevano aversi quell'alcali libero facendo agire sul sal marino la barite, quando l'azione di questa base per gli acidi precedeva su quella di tutte le altre; anche trovato che si fosse il modo di preparare in grande la barite, era rimasto il problema. Una fabbrica di barite è impiantata in Parigi, che annunciava il suo prodotto a diecisei o diciassette di quattrini; ma i saponieri non conformò la provenienza delle terre di affinità di Bergmann, quando con la barite non si potè scomporre il sale marino, e per tal modo tutti i saponi furono spenti immediatamente. La erronea coltivazione delle terre produce sempre tante e sì pesse che in poco tempo cadono in molto discredito. I chimici allora sopraffatti non ne pure, e pensarono che non si apparava il proscenio Pott (1750) il quale presentando rapetto per che a scomporsi per le difficoltà sue della speculazione accademica, aveva insegnato meglio conservare le accurate studio dei fatti dal raffronto di un gran numero di quali accademie e con da pensieri pre-mancati, e sarebbero in seguito potuto dissipare le leggi delle combinazioni chimiche ed avere un idea delle loro cause. A segno tale che Lavoisier il quale delle chimiche accademie, in seguito dal profanare non qualche disprezzo che si riferisce all'affinità, e quasi di cui vogliamo prendere di scomparsione quando che lasciò un secondo alcuno manuale di valore non proprio. Il tempo ed il modo gli furon tolti, e di ciò che egli pensasse circa l'affinità, nulla si è potuto rinvenire, neppure una traccia.

Ma è chiaro di avere dimostrato che erano notoriamente erronei i principii di Bergmann spetta a Berthollet, il quale si principio dal nostro secolo riconobbe come un acido debole potesse togliere la base anche ad un acido molto energico, purchè il nuovo sale che produrvasi fosse o insolubile o volatile, ed eseguendo profondamente sopra le relazioni che potevansi notare nel modo con cui i sali reagivano tra loro, immaginò una nuova teoria, che anche oggi, sono modificata però, è valevole a dar chiaro ragione di molti fenomeni chimici. Questa che informò quel classico libro che fuse a ragione egli intitolò *Statique Chimique*, (1803).

Alla formazione dei corpi composti, oltre alla loro scomposizione reciproca, provedo sostanzialmente, secondo Berthollet, l'attrazione delle minime particelle dei corpi oltre l'affinità, che ha diverso valore nelle particelle delle diverse sostanze. Ma egli aggiungeva che avevano grande influsso sulle reazioni mutue dei corpi le proprietà fisiche delle sostanze prese a mostrare o di quelle che si potevano formare in questi modo attribuì fin da principio la massima influenza all'attrazione delle particelle uguali di una stessa sostanza, e credè nella coesione e nella tendenza ad espandersi allo stato aeriforme e che egli chiamò *elasticità*, di uno dei nuovi prodotti, di avere riconosciuto la causa determinante il mutuo reagire dei corpi tra loro.

L'affinità secondo Berthollet, non può produrre che una parziale scomposizione, ma ancorchè intervenga il compia in seguito delle basi tra due sali bisogna che intervenga la coesione (meglio l'insolubilità) o la elasticità (volatilità) di uno dei corpi che si formano e divengono liberi nella parziale reazione ed allontanato dal corpo è causa sale prodotto, la scomposizione si rinnova tra i corpi che ancora rimangono mischiati, ancorchè due due sali possa a reagire insieme secondo ciò perchè rimane quello che avviene nuovamente nella campana della macchina pneumatica, dalla quale si può solamente a volta a volta estrarre una parte dell'aria del recipiente, e sotto con essa macchina non si può ottenere vuoto assoluto, così scomposizione assolutamente totale dei due sali reagenti non può avvenire, come sperimentalmente si può anche verificare. In generale però, quando uno dei nuovi prodotti è quasi affatto insolubile, come il solfato di barite, o del tutto volatile, come il cloruro di ammonio, la scomposizione doppia raggiungono sul punto da poter dire pure non che compiuta, come nelle macchine pneumatiche meglio perfezionate si consegue il vuoto quasi perfetto.

Che la doppia scomposizione si compia per successive e parziali reazioni prevedute dalla precipitazione o separazione di uno dei nuovi prodotti e non per la simultanea combinazione dei corpi può affine tra loro (affinità elettiva di Bergmann) lo provano i molti casi e non ben noti di scomposizione doppia che richiedono un certo tempo per avere effetto. Se si fondono soluzione di acido tartarico in altro di cloruro potassico, non si avrà la totale separazione del tartarico acido di potassio che dopo certo ore, e lo stesso avviene del solfato di soda, che si depone dalla soluzione del sali di quel metallo a cui fosse aggiunto dell'acido solforico.

L'azione chimica che una sostanza è capace di esercitare sopra un altra accrescendo sull'aumentare della sua quantità, così una grande quantità di un corpo dotato di debole affinità può produrre l'effetto stesso ed anche maggiore di piccola quantità di altro corpo che abbia affinità molto maggiore. L'azione chimica da tal punto di vista considerata riconosceva proporzionale alla massa moltiplicata per l'affinità ed il prodotto dei due fattori Berthollet designò sotto massa *chimica*. L'affinità da per sè sola, adunque, si credè atta a produrre la semplice combinazione di due corpi liberi, ma non la totale scomposizione di due corpi composti. Ma per chiarire meglio il significato di tali considerazioni riferiamo qualche esempio. Quando si affonda piccola quantità di acido solforico in una soluzione di tartrato potassico, secondo Bergmann, l'affinità elettiva dell'acido solforico dovrebbe essere superiore

di sottrarre quel tanto di base che occorre all'acido stesso, e mettere in libertà una corrispondente dose di acido acetico e se la dose dell'acido solforico aggiunta toccasse tale misura da saturare intieramente la potassa che si trova nel sale disciolto, tutto l'acetato dovrebbe essere scomposto, e tutto l'acido acetico messo in istato di libertà. Secondo Berthollet, in quella vece, la base si ripartisce tra i due acidi in ragione della loro massa chimica (più modernamente si direbbe in ragione del numero dei loro pesi proporzionali), e perciò avremo nel liquido solfato ed acetato potassico, non che acido solforico ed acetico ambidue liberi. Se noi rappresentiamo con P il peso dell'acido solforico, con Q quello dell'acetato potassico, e con a b la proporzione in cui stanno le affinità dell'acido solforico e dell'acido acetico, siccome, a norma del presupposto, la base dividesi tra i due acidi in proporzione della massa chimica rispettiva, cioè nella proporzione

$$P \times a \quad Q \times b,$$

così la porzione della potassa che resta in combinazione coll'acido solforico sarà rappresentata dalla formola

$$\frac{P \times a}{P \times a + Q \times b},$$

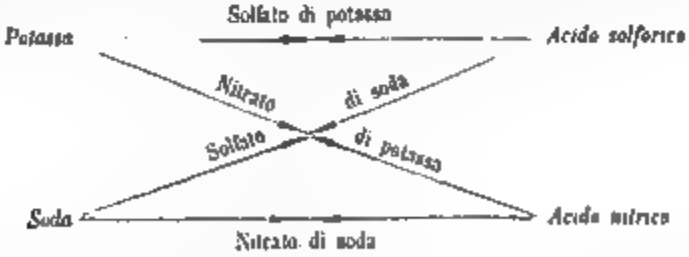
e la porzione che resta unita coll'acido acetico sarà data dall'altra formola

$$\frac{Q \times b}{Q \times b + P \times a}.$$

Se la soluzione che formasi facendo reagire dell'acido solforico sull'acetato potassico disciolto nell'acqua, e che contiene quattro diversi corpi costituenti insieme uno speciale sistema in istato di equilibrio chimico, non è molto concentrata, o si conserva alla temperatura ordinaria, non lascia separare alcuno dei corpi disciolti. Ma ove si raffreddasse fortemente quella soluzione stessa, il solfato potassico cristallizzerebbe, e perciò verrebbe ad alterarsi l'equilibrio del sistema, ed in seguito a ciò l'acido solforico libero scomporrebbe altra parte di acetato potassico in proporzione, al solito, della rispettiva massa chimica, ma siccome anche il solfato alcalino nuovamente formatosi può cristallizzare, così la scomposizione può continuare, fino a che l'acetato non è intieramente o quasi intieramente scomposto. Lo stesso succede scaldando la precipitata soluzione, ma in tal caso l'equilibrio primitivo è disturbato dalla elasticità (vaporizzazione) dell'acido acetico. La barite scompone al istante e completamente il solfato di potassio, per la grande coesione (insolubilità) delle particelle del solfato baritico; come pure l'acido nitrico scompone del tutto il carbonato sodico per la elasticità (meglio, per la poca solubilità dell'acido carbonico nell'acqua), il quale svolgendosi allo stato gasoso dal liquido, lascia libero il campo all'azione dell'acido solforico.

L'influenza che il mezzo, o il liquido, in cui si compie la reazione può esercitare sopra l'effetto della mutua scomposizione è pure da attribuirsi, secondo Berthollet, a la coesione od alla elasticità di uno dei nuovi prodotti. Versando dell'acido acetico in una soluzione concentrata di carbonato potassico, si manifesta subito una viva effervescenza, e tutto l'acido carbonico può esserne cacciato. Sciolgasi invece l'acetato alcalino, ottenuto evaporando il liquido della precedente operazione fino a secco, facciasi gorgogliare del acido carbonico nel soluto alcoliko, e si vedrà formarsi un sedimento di carbonato potassico, mentre nell'alcole resta disciolto acido acetico libero. In un caso la causa determinante la totale scomposizione sarebbe la *elasticità* del gas acido carbonico; nell'altro la *coesione* del carbonato potassico.

La doppia scomposizione spiegasi bene nel modo istesso, mentre Bergmann considerava che avvenisse solo per la differenza dell'affinità degli acidi per una data base, e viceversa. Quando un sale disciolto è posto a contatto con un altro sale nello stesso stato, ha luogo parziale scomposizione d'ambidue, e quindi se nessuno dei nuovi prodotti si separa per coesione (insolubilità) o per elasticità (volatilità), nel liquido debbono trovarsi quattro sali diversi. Sciogliendo solfato potassico e nitrato sodico, si ha un misto di solfato e nitrato sodico, solfato e nitrato sodico:



ma se, in luogo di nitrato alcalino, si prende nitrato di bario, per quanto sul principio abbia tuttavia luogo la formazione di due nuovi sali, e quindi la soluzione divenga un misto di nitrato e solfato potassico, ni-

trato e solfato baritico, però, essendo quest'ultimo sale insolubile, in men che si dice precipita, la base del nitrato baritico dividesi di nuovo tra i due acidi a norma delle relative masse chimiche, e così di seguito fino alla totale o quasi totale scomposizione (doppia scomposizione) e ciò avviene, giova ripeterlo, non perchè la barite abbia affinità maggiore per l'acido solforico della potassa, ma sì perchè il solfato baritico è il meno solubile dei quattro sali che si trovano insieme nel liquido.

Da una stessa soluzione contenente due acidi e due basi differenti possono aversi sali di diversa composizione, sebbene le proporzioni ponderali dei componenti non varino. Anche di questa e di consimili risultanze sperimentali Berthollet seppe dare giuste e razionali spiegazioni, stabilendo che deponevasi dal liquido sempre il sale meno solubile. Sciolgasi acido solforico ed acido cloridrico in acqua, si saturi l'uno e l'altro in parte con soda ed in parte con magnesia, e per necessità si dovranno formare i quattro sali seguenti.

Cloruro di sodio, di cui in 100 parti di acqua . . .	sciolgonsi 36 p. a 0° c.	
	— 36 » a 20 »	
Solfato di sodio, » » . . .	— 12 » a 0 »	
	— 50 » a 20 »	
Solfato di magnesio » » . . .	— 72 » a 0 »	
	— 135 » a 20 »	
Cloruro di magnesio » » . . .	— 130 » a 0 »	
	— 160 » a 20 »	

Ora se manteniamo quella soluzione a 20° si separerà in cristalli il cloruro sodico, perchè a tale temperatura di tutti meno solubile; e ne avverrà nuova scomposizione, in virtù della quale si formerà nuova dose di solfato di magnesio, oltre quella già esistente; ma se il liquido fino da principio si tiene raffreddato a 0° c., essendo a questa temperatura il solfato sodico il sale meno solubile, esso cristallizzerà, e a poco alla volta non si avrà che solfato sodico cristallizzato e cloruro di magnesio disciolto.

La teoria di Berthollet spiega egualmente bene la completa scomposizione che a temperatura elevata ha luogo tra i sali di ammonio ed i carbonati delle basi minerali, in ispecie di calcio, perocchè il carbonato ammonico prodottosi nella prima e parziale reazione, essendo volatile anche a mite temperatura, prende lo stato aeriforme, oppure si scinde in anidride carbonica, acqua ed ammoniaca, e così la scomposizione a poco a poco si compie per intiero, mentre agendo a temperatura bassa e in un mezzo liquido, il carbonato ammonico fa la doppia scomposizione con i sali di calcio, di barite ecc., sul perchè in quelle condizioni i carbonati terrosi sono poco meno che insolubili.

Avea adunque molti fatti su cui basare la propria teoria il Berthollet, e ben poteva stabilire che tra due sali di diversa composizione dovesse avvenire prima di tutto una ripartizione degli acidi e delle basi per opera solamente dell'affinità, e quindi una parziale scomposizione, e che parte essenziale nella scomposizione totale, o doppia che sia, avesse ora la coesione (insolubilità), ora la elasticità (volatilità), le quali di tal guisa agivano come necessarii cooperatori dello scambio delle basi. Inoltre egli faceva intervenire nell'azione chimica un altro fattore, cioè le quantità ponderali delle sostanze reagenti; e per tal modo l'affinità diveniva proporzionale al numero degli equivalenti, o, come egli diceva, alla massa chimica.

Non ammettendo l'affinità elettiva di Bergmann, l'illustre scienziato savoiardo caratterizzava l'affinità come una tendenza generale dei corpi eterogenei ad unirsi tra di loro, la energia della quale si poteva misurare relativamente a quella di un corpo determinato; e mentre il primo credeva, come già dicemmo, che un acido avesse la maggiore affinità possibile per quella base, di cui richiedevasi la più grande quantità per formare con esso un composto neutro, il secondo invece teneva per fermo che le varie quantità delle diverse basi, che neutralizzavano la medesima quantità di un dato acido, mostrano uno stesso effetto chimico, ossia operano con la stessa *massa chimica*, quanto minore, conseguentemente, è la *quantità saturante* di una base, tanto maggiore la sua affinità. Perciò la magnesia deve avere per gli acidi maggiore affinità della potassa, e se per quest'ultima base può essere spostata e precipitata dai suoi sali, ciò avviene per l'insolubilità della magnesia medesima.

Dal precedente, che l'azione chimica stessa sempre in ragione composta della quantità ponderale e dell'affinità dei corpi reagenti, parve forse (più che da altro) tratto Berthollet a pensare che le combinazioni chimiche potessero avvenire in qualunque proporzione, ciò che ora è evidentemente dimostrato nè vero, nè verosimile. Secondo lui, non poteva darsi composizione costante che raramente, ed in ispecie quando le proprietà fisiche di una combinazione sono affatto diverse da quelle dei suoi componenti, come avviene, per esempio, per l'acido cloridrico, che tanto differisce dal cloro e dall'idrogeno.

Egli è ormai tempo di far conoscere le molte osservazioni critiche che furono fatte sulle opinioni speculative che informano la teoria di Berthollet. Di fatti

egli considerava come effetto della coesione il precipitare di un sale insolubile nella doppia scomposizione dei sali, mentre dipende piuttosto dalla poca o nessuna attrazione delle particelle del sale stesso per quelle del liquido in seno del quale la scomposizione avviene. Se mangia sulfato di ammoniaca e cloruro potassico in acqua, non si accorgerà in alcun modo che i due sali parzialmente si scompongano e ne ne formino due nuovi, il nitrato ammonico ed il solfato potassico, perchè tutti solubili; ma se affondi nella soluzione sabbia dei deserti, vedrai precipitare solfato potassico e la scomposizione dei due primi sali nascenti, aumentando la quantità dei sali e può giungere un punto che possa comporsi interamente. Se vogliamo seguire la teoria di Berthollet, la coesione della stessa sostanza solfato potassico sarebbe ora maggiore, ora minore, invece è la solubilità che varia col variare del liquido. Ma nel che si sostituisca alla parola coesione quella di solubilità, servibile tanto tale di mezzo quel *contrasto* convenne però che non si taccia che la ripartizione delle basi tra gli acidi supposta da Berthollet, non ha sempre luogo, oppure avviene in tal modo che l'acido più energico s'impadronisce di tutta o quasi tutta la base, e non ne lascia che una quantità insignificante all'acido meno energico, di che ci piace dare qualche prova di fatto. Se si una soluzione di solfato di potassa affondiamo anche grande quantità di soluzione di acido borico, e poi si aggiunga il liquido con tintura di lacmuffa, non si ha il colorito rosso chiaro che produce anche parecchiamente quantità di acido solforico, e ciò sta a provare che non è stata posta in libertà quantità sensibile di quell'acido. In tal caso adunque la ripartizione della base tra i due acidi secondo la loro massa chimica respettiva non avvenne, come non avvenne neppure allorquando si fa digerire nell'acqua dell'acetato piombico con tanto di acido solforico quanto ne abbisogna per formare, con l'acido piombico, dell'acetato dell'acido neutro. In questo caso avvenne di ripartirsi la base tra i due acidi, si unisce tutta con l'acido solforico, si depone solfato piombico, tutto l'acido acetico è posto in libertà, ebbene i manuali scompagnano con dotta dalla stessa grado di solubilità del nuovo prodotto formatosi solfato di piombo.

Io è accorto di trar profitto dal grado diverso di solubilità di alcuni sali, e del colore delle loro soluzioni per verificare se potendo a contatto due sali discioltisi nell'acqua, contenenti acido e base diversa, ma non atti a dare origine ad un nuovo prodotto insolubile, si formino realmente due nuovi sali, e si abbia in tal modo una miscelanza di quattro sali, come pensava Berthollet. Si è citato il fatto che prendendo la soluzione azotata di cloruro di potassio, che si ottiene all'aggiunta di una certa quantità di cloruro sodico (Margueritte) può aringhiare nuovo dose di cloruro potassico, e se ne è tratto la conclusione che tra il cloruro ed il cloruro vi avvenuta una parziale e mutua scomposizione, per la quale una parte del cloruro potassico [illegible] il cloruro sodico, e perchè il liquido [illegible] di cloruro di potassio, di cui prima era autore. Ma di grazia non sappiamo con che l'aggiunta di una [illegible] generale il potere solvente del nostro [illegible] è tutto noto che la soluzione [illegible] del cloruro potassico può sciogliere nuove quantità del sale stesso, sol che la si aggiunga del nitrato potassico, che certamente non può dar luogo a [illegible] il nitrato piombico."

Mescolando, d'altra parte una soluzione di solfato ferrico con altra di cianuro [illegible] si manifesta la stessa colorazione rossa che per [illegible] dal cianuro ferrico, ed è giusto [illegible] che la formazione di questo sale è [illegible] avvenuta in seguito ad una parziale scomposizione dei due sali anzi nominati. Ma soluzione [illegible] di solfato di rame mescolata ad un cloruro o cianuro verde, come quella del cloruro di rame, che si può formare che per la scambio del metallo [illegible] col rame e viceversa. Per mezzo del [illegible] colorimetro delle soluzioni [illegible] che la [illegible] possono di un composto per [illegible] un altro prodotto, [illegible] la qual [illegible] ragione, ma [illegible] per intero. Io vero aggiungendo agli [illegible] potassico un sale ferrico, [illegible] rosso, e la intensità del colorimetro può servire di misura della quantità del nuovo composto [illegible] proporzionale di nitrato ferrico [illegible] proporzionale di nitrato potassico non detto che [illegible] del peso proporzionale della combinazione [illegible] anche accennando in quantità del [illegible] si ha a raggiungere 3'5 peso proporzionale [illegible] del nitrato ferrico [illegible].

La parziale scomposizione dei due sali, senza la scomposizione [illegible] degli [illegible] ferro, e [illegible] sopra dal [illegible] detti [illegible] in alcuni casi, ma non quale regola, e [illegible] della massa chimica [illegible]. Per [illegible] nuovi [illegible] si è fatto ricorso anche al potere diffusivo dei diversi sali, e sebbene i risultamenti non siano stati molto certi e positivi, sembra che due sali sciolti nello stesso liquido possano scomporsi a parte e dar luogo a due nuovi composti, [illegible] le energie degli acidi e delle basi è presso a poco uguale.

Dumas (*Philosophie chimique* 1836) avea già proposto, tratta e può [illegible] di adottare la seguente regola: [illegible] tutte le [illegible] chimiche le affinità più potenti si dividono tra loro, gli acidi più debole affinità l'equilibrio tra loro, gli acidi energici prendono le basi energiche, e gli acidi de-

boli non possono combinarsi che alle deboli basi ». E sotto tal forma anche oggi le idee di Berthollet sono professate dai chimici, con questa differenza, che mentre il chimico savoiardo credeva nella insolubilità o nella volatilità di un composto risedesse la causa della sua formazione, oggi più giustamente si pensa che uno dei corpi formatisi nelle parziali scomposizioni avvenute per l'azione delle affinità, venga, perchè non solubile o volatile, da se stesso a separarsi dagli altri corpi dai quali o tra i quali si è formato, e tosto ricomincia la scomposizione, ossia lo scambio dei componenti, e così di seguito fino alla totale o quasi totale eliminazione del sale insolubile o volatile.

Nella formola di Dumas, tolte le parole acidi e basi, e poste in loro vece le altre *radicali*, *residui* e *gruppi atomici negativi e positivi*, tutto torna in armonia con le moderne vedute della scienza, anzi la legge di Berthollet si può applicare non solo alla doppia scomposizione, e alla reazione dei sali tra loro, ma anche a moltissime altre reazioni chimiche.

Infatti, dacchè i chimici moderni con Gerhardt considerano che la doppia scomposizione sia il tipo principale delle chimiche reazioni, non solo avviene mutuo scambio dei radicali allorquando un sale reagisce sopra un altro sale

$$\underbrace{Ba.Az^2O^6}_{\text{azotato di baryte}} + \underbrace{K^2.SO^4}_{\text{solfato di potassa}} = \underbrace{2(K.AzO^3)}_{\text{azotato di potassa}} + \underbrace{Ba.SO^4}_{\text{solfato di baryte (insolubile)}}$$

ma anche quando un acido od una base reagendo sopra un corpo qualunque di luogo ad un nuovo prodotto insolubile, o volatile, come si rileva dal seguente schema, avviene doppia scomposizione

$$\underbrace{Cu.SO^4}_{\text{solfato di rame}} + \underbrace{2(K.HO)}_{\text{idrato potassico}} = \underbrace{K^2.SO^4}_{\text{solfato di potassa}} + \underbrace{Cu.H^2O^2}_{\text{idrato di rame (insolubile)}}$$

$$\underbrace{2(Na.C^4H^3O^4)}_{\text{acetato di soda}} + \underbrace{H^2.SO^4}_{\text{acido solforico}} = \underbrace{Na^2.SO^4}_{\text{solfato di soda}} + \underbrace{2(H.C^4H^3O^4)}_{\text{ac. acetico (volatile)}}$$

Inoltre, conoscendo che la molecola dei corpi semplici composti in generale di due o più atomi, anche allorquando due corpi così *detti* semplici si combinano direttamente, avviene parimente doppia scomposizione, determinata, al solito, dall'affinità, ma condizionata dalle proprietà fisiche e dalle condizioni in cui si trova uno dei nuovi prodotti.

$$\underbrace{(HH)}_{\text{molecola dell'idrog.}} + \underbrace{ClCl}_{\text{molecola del cloro}} = \underbrace{HCl + ClH}_{\text{2 molecole di ac. cloridr.}}$$

Malagutì, studiando l'azione reciproca dei sali solubili, ebbe modo di confermare sperimentalmente la regola da Dumas proposta, che può aversi in conto di una delle leggi concernenti l'esercizio delle affinità. — Esso con accurata esperienza dimostrò che realmente nella mutua reazione di due sali di diverso genere e di specie diversa, la formazione dei due nuovi sali solubili è considerevole se ognuno dei composti primitivi contiene un radicale relativamente potente, è invece poco rilevante se i radicali riuniti in uno dei sali primitivi sono deboli: in altri termini, la ripartizione dei radicali o gruppi atomici negativi e positivi tra i diversi sali si fa in tal modo, che la formazione dei nuovi sali è direttamente proporzionale all'energia con cui i loro elementi sono capaci di entrare in combinazione. Malagutì scioglieva nella minor quantità possibile di acqua un peso proporzionale di un sale, per esempio di nitrato di baryte, ed un peso proporzionale di un altro composto salino, di nitrato di piombo, e, scorse alcune ore, versava la soluzione in un grande volume di alcool od etere, ottenendo in tal guisa un deposito contenente i due nitrati di baryte e di piombo, mentre nel liquido rimanevano disciolti gli acetati degli stessi metalli. Ma nel caso ora indicato la doppia scomposizione avveniva tra $^{77}/_{100}$ del peso proporzionale dei due primi sali: quindi il numero 77 rappresenta il *coefficiente di scomposizione*, ossia la quantità molecolare dei due sali che reciprocamente si scompongono. Ripetendo l'esperimento con nitrato di baryte ed acetato di piombo, il coefficiente di scomposizione fu trovato = 23, molto prossimo al complemento di 100 (77 — 23).

Nel quadro seguente si raccolgono i risultamenti delle esperienze di Malagutì, dai quali è posto in evidenza che, qualunque sia la coppia dei sali posti a reagire mutuamente tra loro, la mescolanza contiene proporzioni invariabili di sali che provengono dal reciproco scambio dei radicali. Tal fatto può esprimersi nella presente forma: I coefficienti di scomposizione rappresentando la quantità dei sali scomposti in due coppie di combinazioni saline che contengono gli stessi radicali riuniti in ordine inverso, sono tra loro complementari.

La relativa quantità delle sostanze reagenti ha certamente un certo influsso su gli effetti dell'affinità, e sul tempo in cui si compiono. Più avanti citammo le esperienze di Gladstone per provare che la scomposizione reciproca di due sali solubili progredisce con l'aumentare la quantità di uno dei due reagenti, sebbene non possa compiersi mai interamente quando uno dei nuovi prodotti non si elimina dal sistema. Ora conviene allegare le risultanze numeriche delle esperienze stesse per un altro scopo; per farci, cioè, un concetto dell'azione che la quantità può esercitare sull'esercizio dell'affinità.

Un peso proporzionale di nitrato *ferrico* reagendo con . .	3,0 p. p.	di solfocianuro potassico	produsse composto rosso	88
	6,0	»	»	127
	9,6	»	»	156
	12,6	»	»	176
	16,2	»	»	195
	19,2	»	»	213
	18,3	»	»	266
	46,2	»	»	318
	63,0	»	»	356
	99,0	»	»	419
	135,0	»	»	487
	180,0	»	»	508
	249,0	»	»	539
	297,0	»	»	560
	375,0	»	»	587

Debus ci insegnò, d'altra parte, che affondendo piccole quantità di soluzione diluta di carbonato sodico ad un misto di 1 p. di cloruro di calcio con 5 p. di cloruro di bario, precipitavasi carbonato di calcio quasi puro invece da un misto di 2,3 p di cloruro di calcio e 5,7 di cloruro di bario si precipita carbonato baritico e calcico, ma la quantità del secondo è due o tre volte minore del primo

Nelle soluzioni allungate le particelle si trovano in uno stato che può in qualche modo compararsi con lo stato aeriforme, e perciò le resultanze di Debus possono essere rapportate con quelle da Bunsen conseguite nello investigare la influenza della quantità sul giuoco dell'affinità nelle combinazioni gasose.

Quando un corpo A, dice Bunsen, si pone in tali condizioni da potersi combinare con più altri B, B' che si trovano in sovrabbondanza, esso si unirà con quantità di ciascuno dei corpi B,B'... che stanno tra loro come i rispettivi rapporti atomici per modo tale che si formerà 1,2,3... pesi proporzionali di una delle combinazioni per 1,2,3 . . pesi proporzionali dell'altra.

Coppie di sali	coefficiente di scomposizione	Coppie di sali	Coefficiente di scomposizione
— + Cloruro di potassio . . . + — Solfato di zinco . . .	= 84	— — Cloruro di zinco . . . . + + Solfato di potassio . . .	= 17
— + Cloruro di sodio . . . + — Solfato di zinco	= 72	— — Cloruro di zinco . . . . + + Solfato di sodio . .	= 29
— + Acetato di potassio . . . + — Nitrato di piombo	= 92	— — Acetato di piombo. . . . + + Nitrato di potassio . . .	= 9
— + Acetato di potassio . . . + — Solfato di sodio . . .	= 62	+ + Solfato di potassio. . . — — Acetato di sodio	= 36
— + Acetato di potassio . . . + — Nitrato di stronzio . .	= 67	— — Acetato di stronzio . . . + + Nitrato di potassio . . .	= 34
— + Acetato di bario . . . . + — Nirtato di piombo	= 77	— — Acetato di piombo. . . . + + Nitrato di bario	= 22
— + Acetato di stronzio . . . + — Nitrato di piombo	= 66	— — Acetato di piombo . . . . + + Nitrato di stronzio . .	= 33

Coppie di sali	coefficiente di scomposizione	Coppie di sali	coefficiente di scomposizione
— + Cloruro di potassio . . + — Solfato di manganese . .	58	— — Cloruro di manganese . . + + Solfato di potassio	42
— + Cloruro di potassio . . . + — Solfato di magnesio . .	— 56	— — Cloruro di magnesio . . . + + Solfato di potassio . .	— 43
— + Cloruro di sodio . . . . + Solfato di magnesio . . .	— 54	— — Cloruro di magnesio . . . + + Solfato di sodio	— 46

1° Se, per esempio, si forma con 1 peso proporzionale del composto AB 1 peso proporzionale del composto AD, si può aumentare la massa del corpo B per rapporto a quella di B fino ad un certo limite senza modificare la proporzione atomica delle combinazioni che si formano. Ma giunti a questo limite, bruscamente la proporzione varia, da 1 a 1 diviene 1 a 2, 1 a 3, ecc. In tali condizioni la massa del corpo B può essere di nuovo aumentata fino a che si è toccato un altro limite; dopo di che avviene un altro cangiamento. Di fatti, facendo esplodere in un eudiometro mescolanze gasose fatte con volumi diversi di ossido di carbonio, idrogeno ed ossigeno, Bunsen ebbe le seguenti resultanze:

Mescolanza gasosa	Quantità di CO e H bruciate nell'esplosione eudiometrica	Rapporto tra CO e H
72,57 CO — 18,29 H — 9,14 O	12,18 CO — 6,10 H	2 : 1
59,93 CO — 26,71 H — 13,36 O	13,06 CO — 13,66 H	1 : 1
36,70 CO — 42,17 H — 21,13 O	10,79 CO — 31,47 H	1 : 3
40,12 CO — 47,15 H — 12,73 O	4,97 CO — 20,49 H	1 : 4

2° Allorquando un corpo A esercita un'azione riduttrice sopra un corpo BC che si trova in eccesso, di modo che C sia messo in libertà con formazione del corpo AB, e nel caso in cui C può ridurre alla sua volta il composto AB, il risultamento finale della scomposizione è tale che la porzione del composto che è ridotto sta in un rapporto semplice con la porzione che non è stata ridotta, e variando la massa di uno dei corpi, si nota un salto brusco in quel rapporto (*Ann. de phys. et de chim.*, 3, t. 38, p. 344).

Infatti, se si fa passare del vapore acquoso sopra il carbone portato al color rosso, il carbonio si ossida, e si libera dell'idrogeno; ma insieme coll'anidride carbonica si ottiene dell'ossido di carbonio sicchè il misto gasoso compónesi di 4 vol. di H, un vol. di CO^2 e 2 vol. di CO.

Parimente, facendo bruciare incompletamente il cianogeno nell'ossigeno mescolato con azoto entro un eudiometro, si trovò

Avanti la detonazione	Dopo la detonazione	Rapporto
18,05 CAz — 53,08 Az — 28,87 O	11,93 CO — 22,90 CO^2 . 17,42 Az	2 . 4 : 3

Infine nella esplosione di un misto di anidride carbonica, idrogeno ed ossigeno si trovò.

Mescolanza gasosa	Dopo la combustione	Rapporto
a) 8,52 CO^2 — 70,33 H — 21,15 O	18,61 CO — 12,48 CO^2	— 3 : 2
b) 2,96 CO^2 — 68,37 H — 24,26 O + 4,41 CO	CO convertiti in CO^2 4,59; CO rimanente 14,02	1 : 3

Le due massime stabilite da Bunsen hanno, a dir vero, il valore di leggi vere e proprie, ma non si dimentichi che le combinazioni dei corpi gasosi si compiono presso a poco istantaneamente, e perciò non sono applicabili al caso di reazioni chimiche simultanee che si compiono con differente facilità e in tempi diversi l'una dall'altra.

Negli ultimi anni un chimico francese, il signor Maumené, formulò una teoria generale dell'esercizio dell'affinità, che basa sopra il seguente principio.

« le masse che agiscono realmente per produrre l'azione chimica sono determinate dalle densità, e sono ad esse proporzionali ». Essendo D e D' le densità di due corpi reagenti, e M ed M' i pesi dei corpi stessi, si avrebbe, secondo quel principio, la formula generale M : M' = D : D'. Applicando poi la formola stessa alla reazione dello zinco coll'acido solforico, si avrebbe, secondo Mauméné, l'equazione

$$59Zn + 10(HO,SO^3) = 10(ZnO,SO^3) + 49Zn + 10H$$

ed altre consimili, che non essendo conformi alle risultanze dell'esperienza, mostrano che la teoria di Mauméné è meramente ipotetica e contraria ai fatti che cerca di spiegare.

La stretta relazione e la frequente concomitanza dei fenomeni elettrici con i fenomeni chimici dovea, e prima o poi, far supporre che la causa degli uni fosse ad un tempo la causa degli altri. Ampère, infatti, ammise che ogni atomo fosse circondato fino ad una certa distanza da un'atmosfera elettrica, che temporaneamente neutralizzasse l'elettrica propria dell'atomo stesso: e secondo il concetto di lui ogni atomo d'idrogeno, per esempio, avrebbe in sè della elettricità positiva, e sarebbe circondato da un'atmosfera di elettricità negativa che deprimerebbe la prima, gli atomi del cloro, invece, sarebbero negativi di per sè stessi, ma la loro atmosfera sarebbe elettrizzata positivamente. Laonde, avvicinando sufficientemente gli atomi di due corpi elettrizzati in modo diverso, le loro atmosfere elettriche si riunirebbero con svolgimento di luce e calore. Davy, al contrario, non dubitava della verità di un fatto che ai tempi suoi si credeva ben certo, che cioè i corpi dotati di reciproca affinità, sol che siano posti a contatto, svolgono elettricità. Avendo poi conosciuto che inalzando la temperatura la tensione elettrica dei due corpi poteva crescere, fino al punto da dar luogo ad estrinsecamento di luce e calore, e alla combinazione chimica dei due corpi stessi, ammise che le attrazioni elettriche e le attrazioni chimiche fossero dovute ad un medesimo agente, e che le une differissero dalle altre, perchè in un caso l'azione esercitavasi tra le masse, nell'altro tra le molecole. Ma dimostrato poi, che i corpi pel solo toccarsi non si elettrizzano, e che invece svolgono elettricità combinandosi, la teoria di Davy si chiarì mal fondata e dovè cedere il posto alla teoria di Berzelius, che molti e molti anni è stata generalmente seguita da quasi tutti i chimici suoi contemporanei. Per questo sommo maestro la combinazione chimica, anzichè ad una particolare affinità delle ultime particelle degli elementi, doveasi attribuire all'attrazione delle elettricità di cui erano cariche le particelle stesse. Egli immaginava che queste particelle in istato di isolamento o di libertà, a somiglianza delle tormaline scaldate, possedessero nei diversi punti due diverse elettricità, delle quali una sull'altra predominasse. I corpi elementari nelle cui particelle prevalesse l'elettricità positiva giudicò *elettropositivi*, quelli nei quali predominasse l'elettricità negativa disse *elettronegativi*: e siccome in ognuna di coteste due categorie di corpi non poteva essere mai identica la proporzione della elettricità prevalente, così stabilì che vi fossero corpi semplici più o meno elettropositivi, e corpi semplici più o meno elettro-negativi, e costruì una scala elettrochimica di cui si dà qui un saggio, e nella quale ogni corpo è in difetto di elettricità verso quello che lo precede, in sovrappiù inverso quello che lo segue.

Corpi semplici elettronegativi

O. S. Az. Fl. Cl. Br. I. Se. Ph. As. Cr. Va. Mo. W. Bo. C. Sb. Te. T. Ti. Si.

H

Au. Os. Ir. Pt. Rh. Pd. Hg. Cu. U. Bi. Sn. Pb. Cd. Co. Ni. Fe.
Zn. Mn. Ce. Th. Zr. Al. Y. Gl. Mg. Ca. Ba. Li. Na. K.

Corpi semplici elettronegativi

La elettricità libera nelle ultime particelle dei corpi pensava Berzelius fosse suscettibile di aumentare in ragione della temperatura, come nelle tormaline: ora poniamo due corpi di diversa natura insieme e scaldiamoli, e non tarderà guari che la parte più elettrizzata delle particelle di un corpo attrarrà la parte in modo contrario elettrizzata delle particelle dell'altro corpo, ed in quel mentre avverrà la loro combinazione, seguita dal liberamento di calore e di luce che si ha sempre quando si riuniscono le due opposte elettricità. Mescoliamo, per esempio, 1 volume di ossigeno con 2 volumi d'idrogeno e facciamo scoccare una scintilla elettrica nel miscuglio gasoso: immediatamente il polo negativo delle molecole dell'idrogeno attrarrà a sè il polo positivo di quelle dell'ossigeno: da una parte si riuniranno le due diverse specie di elettricità, ciò che si manifesterà con produzione di luce e calore; dall'altra le elettricità che rimangono latenti faranno restare intimamente unite o combinate le particelle. Ben s'intende che le molecole dei corpi composti sarebbero fornite anche esse di polarità elet-

[illegible], e quindi alla 5 ambidoro [illegible] le materie indecomposte.

Tale teoria spiegava bene la decomposizione di una sostanza complessa mercè la corrente elettrica, la quale rinnovava le molecole [illegible] dei corpi semplici ne [illegible] stato elettrico proprio [illegible] [illegible] e perciò non di [illegible] [illegible] da un polo dalla pila [illegible] dal polo opposto.

In ogni combinazione secondo Berzelius [illegible] che fosse [illegible] e di primo ordine [illegible] che [illegible] di terzo ordine) [illegible] si sarebbero sempre due componenti principali [illegible] e composti diversamente elettrizzati; negli acidi l'ossigeno è il componente elettronegativo, il metallo è elettro positivo [illegible] nei sali la base è elettro positiva l'acido elettro negativo.

Per quanto ingegnosi fossero questi concetti e con tutto ciò che se ne potesse fare larga ed utile applicazione nello studio dei fenomeni chimici non dovevano fare come erano bastato il loro tempo e bisogno il passo ad altre dottrine forse meglio fondate ma sempre non per troppo ipotetiche.

A Bartolommeo Bizio (1827) manca previare tra gli [illegible] del suo tempo e di [illegible] per la scienza italiana [illegible] di [illegible] nella materia [illegible] in grande stato di [illegible] una forza repulsiva, che [illegible] con forte proposito per la spiegazione dei fenomeni chimici [illegible] e trasse con [illegible] dottrina delle affinità, sostenendo che la materia [illegible], in qualunque modo si voglia ad un grado estremo di attenuamento obbedisce alla potenza repulsiva [illegible] alla forza attrattiva [illegible] sempreché le [illegible] delle parti si aggiungano alla grandezza delle molecole spettanti a un dato corpo [illegible] e cercò dimostrare con esperienze e particolare che l'affinità chimica dipende [illegible] dalla forza repulsiva medesima [illegible] nelle molecole. Si pongano in giacitto di potassio nel mercurio [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible], e riferentisi a tutto il campo variatissimo dei fenomeni chimici. Frattanto il principio dinamico che informa quel metodo non sembra ormai più in armonia colla stato presente delle scienze fisiche: ma non bisogna dimenticare che prima che la teoria meccanica del calore venisse in po' di tempo quella fisica tendere che circondavano da ogni lato la meccanica molecolare, la teoria del fluido bastava da sè sola a rendere ragione la spiegazione di tutti i fatti conosciuti, anche di quegli stessi fatti che non venivano spiegati dalle teorie [illegible] anche [illegible] generalmente adottate.

La illustre contemporanea del Bunsen, Angelo Fogliani, che trovò i energia espansiva delle molecole come espressione logica di molte e molte esperienze di un [illegible] fatte e delle conclusioni delle quali le stesse fisiche scuole possono trarre il principio fondamentale della propria teoria dell'affinità chimica, profondò che i fenomeni [illegible] di [illegible] e di affinità non sono che casi di equilibrio molecolare delle energie espansive proprie delle parti che hanno date luogo alle nuove combinazioni.

È egli possibile misurare una misura dell'affinità? — Questa questo la cui soluzione potrebbe essere di tanto giovamento agli studi chimici, è non dia più difficoltà che possa presentarsi alla nostra mente imperocchè si tratta di misurare una forza che agisce a distanze piccolissime in [illegible] spazi di tempo e sopra corpi che variano di costituzione e di proprietà da una fase all'altra dello esperimento. Ad ogni modo si può tentare di giungere a qualche utile risultato [illegible] la misura dell'affinità per due vie [illegible] deducendo cioè dagli effetti dell'affinità il grado della sua energia, posto che sia nota all'affinità realmente proporzionale, oppure cercando di bilanciare la forza di affinità con un altra conosciuta, e [illegible] di [illegible] quale è per esempio, la tensione dei corpi [illegible]. Quanto alla prima via è facile riconoscere che tra gli effetti cagionati dall'azione chimica, quello che con maggior precisione può misurarsi è lo sviluppo di calore che accompagna la combinazione chimica: ma di tutto ciò che si riferisce alla *termochimica* è stato ampiamente trattato all'articolo Calorico. Per ciò che concerne la seconda maniera di esperimento Debiot, prima fisico d'ogni altro, notava che in molte combinazioni chimiche delle quali si libera allo stato gassoso un qualche corpo, impedendo lo spandimento del gas e costringendolo a contenersi in forte tensione, [illegible] [illegible] e buon [illegible] [illegible] [illegible] [illegible] concepì l'idea di poter misurare l'energia dell'affinità dalla forza elastica di un gas [illegible] di equilibrarne l'effetto. Egli prese una bottiglia di vetro, chiusa ermeticamente con una chiavetta, [illegible] un tubo di vetro molto grosso, chiuso con una vite, riempì ambedue questi recipienti di una mescolanza di acqua, di acido solforico e di zinco, in quantità tale da avere un volume di idrogeno, la cui pressione fosse compresa tra 12 e 32 atmosfere di pressione e perciò capace di rompere i recipienti. Ciò nullostante la loro rottura non avvenne. Debiot ne dedusse che la resistenza chimica doveva essere giunta ad un certo limite al quale l'acido solforico non poteva più disciogliere lo zinco e scomporre l'acqua.

Debiot (1854) rovesciò il quesito, e se dette ad esaminare se l'idrogeno compresso potesse [illegible] i metalli: egli fece agire l'idrogeno sopra diversi metalli sotto forte pressione e riconobbe che se quelle condizioni dell'azione del calore e del solfato di argento l'idrogeno ossidava il metallo, e anche col calore [illegible] [illegible] un [illegible] risultato. Debiot giudicò che la causa di tale resistenza stesse nella massa chimica del corpo reattivo che diventa per tal modo maggiore per dato e fatto della pressione, e si confermò nel suo pensiero notando che l'energia del fenomeno variava variando la diluzione del solfato metallico.

Anche l'aver confrontando gli effetti della reazione dell'acqua, dell'acido solforico e dello zinco all'aria libera e sotto forte pressione potè verificare che la quantità dell'idrogeno letta libero era minore nel secondo caso, ma di ciò non soddisfatto, egli esperimentò con zinco amalgamato e [illegible] [illegible] che [illegible] i [illegible] di Debiot.

Allorquando egli scriveva (1860) lo zinco è amalgamato e forma con il piombo una coppia [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

l'uomo cessata completamente. L'affievolirsi dell'azione chimica in tali condizioni sembra un fatto generale, giacchè si verifica ponendo a contatto gli acidi energici con i metalli, con i solfuri metallici, con i carbonati terrosi, o verificando nella elettrolisi dell'acqua, nella decomposizione dell'acqua nell'ossigeno di ozono, ed inoltre egli potè constatare che la quantità della materia (zinco, ferro, ecc.) disciolta dagli acidi alla pressione atmosferica è minore di quella che si discioglie in un vuoto ove non è vuoto barometrico.

Adunque, secondo Cailletet, la pressione fa ostacolo all'azione chimica; e se esso non può in tutto le sue esperienze giungere ad annullarla affatto, è probabile che con pressioni maggiori di quelle che era in suo potere di produrre, l'effetto si otterrebbe sempre interamente. Infine egli riflettava lo svilupparsi di un gas proveniente da chimica scomposizione ad un semplice fenomeno di abolizione, ciò che porterebbe a far ritenere che l'affinità non sia una forza particolare, ma che i fenomeni chimici dipendano dalle azioni meccaniche sotto l'immediato impero delle quali hanno luogo, come già in altro modo negli ultimi tempi, almeno per la scomposizione, venne dimostrato da Debray e Gernez.

Opposero delle tesi che siamo per ora può credere un poco ardite, ma ognuno deve riconoscere però esser verosimili delle tesi, dicevamo, sostenute dal sig. Cailletet, levarono tosto il signor Marcellino Berthelot; il quale cominciò a ricordare alcune esperienze proprie, secondo a quelle del Cailletet, fatte molti anni addietro, dalle quali parimente risulterebbe che l'azione dell'acido solforico sullo zinco è realmente rallentata dalla pressione, ma non mai affatto sospesa. Perciò egli opina che le azioni dell'affievolimento delle azioni chimiche sono indipendenti dall'affinità.

Tra queste è da porre prima di ogni altra la sopraccennata lentezza dello strato liquido che sta a contatto del metallo, poi vengono la lenta diffusione, i movimenti molto difficili, e le tracce di idrogeno che aderiscono alla superficie metallica, e tal ingegno che solamente con grande difficoltà può giungere di nuovo acido libero a contatto del metallo.

La pressione può intervenire nel fenomeno chimico facendo cambiare le masse relative dei corpi reagenti, ma da sola non può, secondo il signor Berthelot, impedire lo sviluppo dell'idrogeno per mezzo dello zinco e dell'acido solforico, come non può impedire lo spostamento del rame da esso sali per mezzo dello zinco medesimo. Se questo ultimo metallo sposta o precipita il rame, egli è perchè la formazione del solfato di zinco dà luogo a maggior sviluppamento di calore di quello del solfato di rame; parimente lo zinco può spostare l'idrogeno, perchè nella formazione del solfato di zinco si sviluppa più calore che allorquando si forma il solfato d'idrogeno, e tale soprappiù di calore liberato non può essere che sovverchio dalla condensazione del gas idrogeno stesso.

In appoggio della propria maniera di vedere, il signor Berthelot menzionava una serie di interessanti esperimenti circa l'influenza della pressione sopra la reazione del carbonio e dell'idrogeno.

Tra i composti ignoti che si producono dalla diretta combinazione dell'idrogeno e del carbonio per l'azione dell'elettricità, e che si compone di due atomi di carbonio e due di idrogeno, e perciò è rappresentato dalla formula $C^{2}H^{2}$) ha l'acetilene. L'idrogeno ed il carbonio ridotto in vapore colla scintilla elettrica in un apparecchio simigliante in qualche modo al uovo elettrico ma contenente idrogeno, si stabilisce un equilibrio tale che il miscuglio dell'acetilene prodotto per la diretta combinazione del carbonio coll'idrogeno rimane inalterato ma se si fa predominare l'acetilene aggiungendo di questo gas al miscuglio allora si nota che esso si scompone fino a che le proporzioni non sono ritornate identiche a quelle del primo caso. Ora, facendo variare le quantità dei corpi mescolati, e determinando la proporzione costante e proporzione limite dell'acetilene. L'autore ha veduto che l'equilibrio tra il carbonio, l'idrogeno e l'acetilene rimane fisso allo stesso limite (12 %, di acetilene) per pressioni variabili da 0m,41 a 3m,46; cioè da 1 a 8 1/2, al decrescere di 0m,41 per il limite si abbassa bruscamente a 6 5 %, e al decrescere di 0m,23 secondo ancora a 2 4.

Ne conchiude il prof. Berthelot che, variando a poco a poco e di continuo la pressione, l'equilibrio chimico tra l'acetilene, il carbonio e l'idrogeno non cambia a poco a poco e regolarmente, ma varia per salti bruschi, e secondo rapporti multipli gli uni dagli altri. La legge di questi fenomeni, puramente chimici, è per conseguenza secondo Berthelot non differente da quella che governa le tensioni dei vapori; ma, e perchè non potrebbe anche essere che i fatti allegati dal Berthelot non fossero che mere eccezioni, e che come tali confermassero, invece d'infirmare, la regola generale?

Quando ora in molta voga lo studio dei fenomeni elettrici, tutto si voleva far dipendere dalla elettricità, anche le chimiche combinazioni, come poco sopra vedemmo, ed in questi giorni secondo un grande sviluppo la teoria meccanica del calore tutto si cerca con i principii della meccanica di chiarire e spiegare, anche gli effetti delle affinità chimiche. Ma in questo secondo caso si ha un vantaggio grandissimo, perocchè, come la moderna teoria del calore è figlia legittima della esperienza e del calcolo e perciò non macchiata da tutti i peccati originali dei sistemi meramente speculativi; così e prima e poi si

potrà sicuramente avere una teoria meccanica dell'affinità.

In accordo perfetto con il presente stato delle cognizioni finchè sta la teoria di Williamson, secondo la quale l'azione chimica risulterebbe appunto da un continuo movimento degli atomi. In ogni composto chimico nel fluido massimo, gli atomi sono affatto differenti che sono continuamente cambierebbero di luogo con tanto maggiore energia quanto più i corpi si rassomigliano. In un volume di acido cloridrico, a mo' d'esempio, ogni atomo d'idrogeno, in virtù di moto contrapposto e basso ad ogni atomo di cloro, sembra che muti continuamente di posto con altri atomi di idrogeno, come si unisce di continuo con altri atomi di cloro, come avviene, nell'elettrolisi dell'acqua, per gli atomi del ossigeno relativamente a quelli dell'idrogeno, a norma della teoria di Clausius, universalmente professata dai fisici. Fino a che l'acido cloridrico è solo, il movimento degli atomi dei suoi componenti non si manifesta all'esterno, perchè le molecole che continuamente si formano e si scomponogono sono tutte eguali; ma se ad esso si unisce un altro corpo fluido, per esempio, solfato di rame sciolto nell'acqua, gli atomi degli elementi basici, idrogeno e rame, non limitano più il loro movimento nel cerchio primitivo, ma cambiano di posto tra di loro producendo cloruro di rame ed acido solforico; per omogeneità ha luogo la ripartizione dei corpi basici a norma della legge di Berthollet. Allorquando però gli elementi o radicali basici e acidi dei due composti sono molto diversi, il cambiamento di luogo si opera lentamente e perchè quelli più energici rimangono insieme combinati, e si può dedurre sono obbligati ad unirsi insieme, come l'esperienza dimostra. Ciò succede mescolando acido solforico con borato di sodio, sino nel quale tendono di formarsi quattro composti, se ne formano due soli, solfato di sodio ed acido borico.

Mescolando l'acido cloridrico con proporzioni equivalenti di solfato di argento, il cambiamento dei radicali congeneri avviene secondo la regola generale e formansi i quattro composti $H^2SO^4 - Ag^2SO^4 - HCl$ e $AgCl$, ma questi ultimi essendo insolubili, si chiudono tosto da per se stessi dal sistema, tosto i radicali che rimangono nel sistema agiscono di nuovo tra di loro, fino a tanto che tutto il cloro e l'argento non si sono separati allo stato di cloruro di argento insolubile. La stessa avviene allorquando uno dei quattro prodotti della reazione è volatile sotto condizioni di temperatura nelle quali avviene il fenomeno.

Ora per non avvenire luogo separazione di alcun prodotto, ed uno dei reagenti, per es. l'acido cloridrico, fosse in quantità sovrabbondante sull'altro (solfato di rame), allora, siccome gli atomi del rame non loro diversi cambiamenti di luogo debbono mettersi più spesso in contatto degli atomi del cloro che con i gruppi secondo del residuo SO^4, come ritentemente chiamo si deve essere molto più sicuro di rame ed acido solforico che allorquando i due reagenti sono in quantità proporzionali. Ne emerge per naturali conseguenza che tale effetto cresce a misura che la quantità dell'acido cloridrico predomina sul sistema primitivo, e per siffatto modo è data ragionale spiegazione dell'*effetto della massa nelle reazioni chimiche*.

Giovandosi di tale ingegnosa concezione, il Williamson stesso ha, come è ben noto, potuto trovare una nuova e soddisfacentissima spiegazione della *eterificazione* prima di lui oscurissima per tutti i chimici, anche per i più esperti. Quando l'acido solforico si pone a contatto dell'alcole, subito comincia, a causa del loro proprio movimento, lo scambio tra i gruppi etilici C^4H^5 e gli atomi dell'idrogeno, e formasi acqua e solfato acido di etile

$$C^4H^5OH + H^2SO^4 = H.C^4H^5SO^4 + H^2O,$$

ma il solfato acido d'etile mescolandosi con altre molecole di alcole cambia il suo gruppo etilico con l'idrogeno dell'alcole e così facendo l'etere, mentre si rigenera l'acido solforico, che prontamente agisce sopra nuove quantità di alcole,

$$H.C^4H^5SO^4 + C^4H^5OH = C^4H^5C^4H^5O + H^2SO^4.$$

Aggiungendo continuamente alcole al liquido e mantenendolo verso 140°, l'etere si chiama allo stato vaporoso, la reazione continua, cioè con la medesima quantità di acido si può convertire in etere una grandissima quantità di alcole.

Per molti altri chimici moderni l'affinità non sarebbe che una specie di movimento atomico, congiunto ma non identico a quel movimento molecolare che costituisce il calore, ed una parte del movimento chimico, quando due corpi si combinano, si trasformerebbe in calore e luce, come avviene nella combustione. Quando 1 p. di idrogeno si combina con 8 p. di ossigeno si liberano 34,400 unità di calore: le quali rappresentano la misura del maggior movimento che i due corpi semplici avevano in sè quando erano liberi di più di quello che hanno quando sono combinati insieme allo stato di acqua.

Ma la quantità di movimento che si ritrae di combinazione i composti e l'idrogeno concorrono non si può determinare, e perciò non è dato avere una misura precisa del movimento atomico totale od affinità. Si è provato a comparare anche in altri modi gli effetti della affinità chimica con altre forze puramente meccaniche, per es., per mezzo della pressione che occorre per portare una data quantità di un gas a quella densità che il gas stesso possiede nella sua combinazione chimica, ma anche tale comparazione non condusse a risultamenti certi e sicuri, perchè

non è dato tener conto e valutare tutto il lavoro interno che corrisponde ai cambiamenti atomici e molecolari, e che di luogo una data combinazione chimica.

Egli è però rammentare pertanto che quando due corpi semplici si combinano, od una combinazione si scompone, per esempio quando il cloro si unisce all'idrogeno per formare acido cloridrico, come quando l'ossido di azoto si scinde in azoto ed iodio, si ha il cambiamento di un sistema poco stabile in un sistema più stabile, ma perchè questo cambiamento abbia luogo occorre una certa quantità di quel movimento che dicesi oggi calore, e a spese del quale si compie il lavoro molecolare corrispondente alle azioni chimiche.

Infatti la combinazione, l'azione chimica diretta, e la scomposizione o azione chimica inversa, sono egualmente accompagnate sempre dalla sparizione o assorbimento di una certa quantità di calore. Anzichè è da considerare soprattutto la stabilità relativa dei corpi primitivi e dei corpi secondari, e come misura di tale stabilità giustamente si deve tenere il grado di movimento calorifico sviluppato nella loro formazione.

Tanto è il calore che si libera in una data reazione chimica, altrettanto ne occorre per invertire l'azione stessa: nella combinazione di 2 gr. di idrogeno con 16 gr. di ossigeno si liberano 68 unità circa di calore; e per invertire questa reazione, cioè per decomporre l'acqua, è necessario restituire in una maniera o in un'altra le 68 unità di movimento calorifico perduta nel combinarsi. In chimica come in meccanica, ogni azione è uguale alla reazione, in altri termini, l'azione chimica diretta è la conseguenza di un'azione chimica inversa che l'ha preceduta. Ma le azioni chimiche dirette si compiono in virtù di una forza intrinseca grandemente apprezzata, e sono accompagnate da una svolgimento di questa forza, e da cangiamento di forze potenziali in forze attuali. Invece le azioni chimiche inverse non si compiono da sè medesime, ma sono dovute a qualche forza esterna, e sono accompagnate da un assorbimento o sparizione di questa stessa forza esteriore nei prodotti che ne risultano, ossia la trasformazione di forze attuali in forze potenziali (Ostwald).

Il Sainte-Claire Deville, pensando che tutte le combinazioni chimiche quanto le colorazioni non sono che manifestazioni di ordine fenomeno caratteristico di un cangiamento di stato, gradua che nel caso della combinazione chimica, come nella volatilizzazione di un corpo, non si abbia di caratteristico che l'apparizione di una proprietà fisica assente nel composto, che non si ritrova alla stesso grado nelle molecolare dei corpi che si combinano. Infatti egli seppe dimostrare (vedasi *Leçons sur la dissociation*, 1864) che tutte o quasi tutte le sostanze chimiche che accompagnano i cangiamenti di stato relativi alla materia si ritrovano quando si esaminano i cangiamenti di stato attribuiti all'*affinità* e ne dedusse che il carattere generale è una perdita od un aumento di calorico latente. Quando, per esempio, il cloro e l'idrogeno si combinano, si fa libera una quantità di calorico latente di combinazione uguale a 652 calorie nell'atto stesso in cui ha luogo il cangiamento di stato, che trasforma i due corpi indecomposti nella combinazione che chiamiamo acido cloridrico: ma il calore perduto è certamente impiegato in un lavoro molecolare, e quando questo lavoro venga necessario si riprenderà allo stato di calorico sensibile l'equivalente dell'energia che permetteva le molecole corporee nel tempo in cui avvenne il loro cangiamento di stato. Di fatto, se decomponiamo il acido cloridrico 652 unità di calore, noi vedremo ricomparire il cloro e l'idrogeno liberi, dotati di tutte le proprietà primitive e pronti a liberare le stesse 652 calorie per dar di nuovo origine all'acido cloridrico, come sopra dicemmo.

Nelle scuole e nei libri pertanto si mangia a chiamare *affinità* chiamare quella tal forza, puramente immaginaria, loro stessa, con la vellero attribuire i molteplici fenomeni della combinazione chimica, e per per rendar conto della scomposizione, egli è dicono ricorrere ancora all'immaginazione ed immettere una seconda forza di indole affatto opposta alla prima, la cui detta *forza repulsiva* del calorico.

Ora, siccome le esperienze sulla dissociazione, che hanno reso celebre il nome del sig. Deville, ci hanno già sufficientemente fatto conoscere che la scomposizione operata dal calore è un fenomeno continuo (e non procede per salti brusche e mancando rapporti multipli, come altri vorrebbe), comparabile in tutto e per tutto all'evaporazione di un liquido, egli è ormai con molto logico, ma indispensabile, anzichè ammettere due forze puramente ipotetiche, ritenere come causa dei fenomeni chimici il calorico e la causa del calorico stesso, e per tal modo si avrà una chiara e non artificiosa spiegazione dei fenomeni medesimi, e si toglierà di mezzo per sempre una ipotesi gratuita ed ora divenuta del tutto inutile. Fino a che si è avuto per abito non lodevole punto, di mascherare con nomi, quando più, quando meno ingegnosamente scelti, l'ignoranza nostra sulle cause dei fenomeni fisici e naturali, ci siamo creduti non obbligati di affaticarci a conoscere in qualche modo le cose stesse come l'indagarle questionate. Ora è che ha avuto da mangiare le monetare che distribuiva gratuitamente o il monastero o qualche persona caritatevole, non si è dato pensiero di guadagnarsi col sudore il proprio sostentamento. Ma ora che la miseria non ha più ritegno alcuno di manifestare francamente anche quello che non sappiamo, i nomi di *affinità*, di *forza repulsiva* del calore e simili debbono calare la carta

delle *forze molecolari*, quasi dimenticate, o solamente si debbono ammettere a modo di termini convenzionali nelle scuole. Quanto ai fenomeni chimici, specialmente le stesse proprietà delle sostanze nostre varie, come già avrebbe voluto Newton poco meno che due secoli or sono, che si riferiscano, non a cause occulte e metafisiche, ma soltanto a quelle proprietà generali della materia in virtù della quale i corpi tendono gli uni ad andare verso gli altri, e per intendere meglio, si deve aggiungere con Dumas, che due corpi si combinano se questi hanno calore da sviluppare, e che, allegando un perduto, naturalmente non possono essere più atti alla combinazione.

In concreto, ogni azione chimica può produrre tre sorta di effetti: un lavoro meccanico, una corrente elettrica e del calore. Ora l'equivalente meccanico del calore ed il valore in unità di una corrente elettrica essendo noti, il lavoro delle *affinità* potrà anch'esso essere espresso in calorie. Non vi è adunque bisogno di attribuire alla combinazione chimica altra causa che quella dalla quale emana il calore. Basta annunciare che questa causa prossima non sarà sindecomponibile, nella maniera stessa in cui il calorico latente si nascondo, per dire così, nei vapori, perchè si possano analizzare tutti i fenomeni chimici dovuti alla combinazione, senza far ricorso a quella causa occulta e fantastica che si chiama affinità, se non parola, senza ricorrere ad ipotesi di veruna specie.

Tra le forze degli studiosi sopposte, per non essere costretti a confessare la propria ed assoluta ignoranza su la causa di un intera categoria di fenomeni fisici, havvi la *sensione* che si pari dell'*affinità*, il signor Deville vuol sagrificata in olocausto dei futuri progressi della scienza fisico-chimiche, ma, per non andare incontro a dicono che seguono ad ogni improvvisa e troppo sollecita demolizione, prudentemente suggerisce di usare se avvenire meno che si può la due voci *sensione* ed *affinità*, ed usandole attribuire ad esse il rilevante significato di qualità della materia derivanti dai principii generali della meccanica molecolare.

Per dare una prova della stretta analogia che lega insieme la *sensione* e l'*affinità*, basterà soltanto osservare che la sensibilizzazione è dovuta ad una orientazione particolare delle particelle, il movimento delle quali sorge il consumo di una certa quantità di calore, in virtù del quale comunque il corpo si contorca, ma se si rende al corpo stesso il calore sviluppato avrà per orientare le sue molecole, gli si toglie la sua tensione precisamente come avviene per la combinazione e per la scomposizione chimica.

Le esperienze sulla dissociazione che debbonsi al sig. H. Sainte-Claire Deville, di pari ai stesso, quanto quelle di Gerhardt sull'influenza di una corrente galvanica sopra la scomposizione dei bicarbonati, quanto le studio delle tensione del vapore dei sali stessi fatte da Debray, quanto infine le ricerche sulla scomposizione dei sistemi sensibilizzati per opera del calore eseguite da Lombardi, portano a confermare che l'*affinità* e la *sensione* presentano tra loro analogie sorprendenti, se non fanno altro, tanto l'una quanto l'altra spontanea forza è vinta dall'azione del calore, e le differenze fra della lotta che si stabiliscono tra esse ed il calore si somigliano talmente, che si modo manifesta apparisce agli occhi di tutti come tanto nell'una quanto nell'altro caso il calore non ha da combattere che con lo stesso nemico (Debrun).

Come generale conclusione delle lunghe e serie controversie circa l'affinità in questo paragrafo riassunto, riporteremo con Tyndall che tra i fenomeni chimici e gli effetti meccanici non si può stabilire una consumata differenza. Sia con degli atti una differenza realmente che per la grandezza delle masse tra le quali si producono, ma sotto questo punto di vista si potrebbe notare una differenza analoga, che si nasce sovente, tra la meccanica e l'astronomia, e se si dovesse giudicare dalla direzione dei moderni studi della fisica, la sua futura missione sarebbe quella di operare in chimica una grande e sostanziale riforma, mettendo al capo dei fenomeni chimici l'ordine e la generalità delle leggi della meccanica.

I chimici pertanto, piuttosto che perdersi a formulare nuove teorie più o meno speculative per interpretare la natura dei affinità chimica, studiino con la massima attenzione i fenomeni e le relazioni chimiche, ne raffrontino con perspicacia gli effetti immediati, come le circostanze in cui si compiono, e per tal modo preparerà materiale e fondamento al cómpito a qualche genio che potrà dirsi il Newton della chimica. Nessuna nel capitolo presente solamente quanto poteva bastare per un *Saggio critico-storico delle dottrine relative all'affinità chimica*, diremo all'articolo CARBONIZZAZIONE CHIMICA di questo in numero circa le leggi delle combinazioni e composizioni, e di quanto altro di pertinente intorno a ciò noi tentiamo dall'esperienza e dal calcolo.

CHIMÀ-CHIMÀ (STORIA NATUR. DELLA) sm. *Quinquina* franc., *Peruvian bark* ingl., *Chinarinde* ted., (*Cinchona officinalis* L.) *sfarm.* — La chimà-chimà, chiamata anche col semplice nome di chimà o di corteccia peruviana, è la corteccia dei rami e dei fusti di parecchie specie di piante della famiglia delle rubiacee e del genere *cinchona*. Queste piante sono indigene di alcune regioni dell'America meridionale come del Perù e del Brasile, e la conoscenza delle loro singolari proprietà febbrifughe è nata in alcune lunghe di quelle regioni da tempo assai remoto, e il nome di chimà-chimà, attribuito nella lingua peruviana di corteccia delle corteccie, in-

dine in quale pregio si fosse tenuto tale medicamento naturale.

Nel 1638 la contessa di Cinchon, moglie del vicerè del Perù, essendo stata guarita colla china da una febbre ribelle ad ogni altro medicamento, la reputazione ne crebbe assai, e si diffuse in Europa dopo che la contessa di Cinchon, ritornando in Ispagna, ne portò seco una certa quantità in polvere. Tali circostanze fecero sì che il nuovo rimedio venne chiamato in Europa col nome di *polvere della contessa*.

Il qual nome fu cambiato in quello di *polvere dei Gesuiti* tosto che questi, verso il 1640, adoperarono a loro profitto un nuovo e lucrosissimo ramo d'industria e di commercio, con preparare in grande la polvere di china in America e collo spedirla in Europa. Ma, non ostante che i Gesuiti non mettessero mai in commercio la corteccia se non in polvere, e con molti altri mezzi contribuissero gelosamente il segreto dell'origine del nuovo e potente febbrifugo, tuttavia un negoziante e viaggiatore inglese, per nome Talbot, nel 1680 venne a scoprirlo e si pose tosto a fare loro una formidabile concorrenza. In quei tempi la polvere di china prese il nome di *medicamento di Talbot* e si vendeva ancora a prezzi elevati, talchè secondo la signora di Sévigné, una dose di polvere atta a troncare la febbre si dovea pagare 400 pistole. Il re Luigi XIV comprò a caro prezzo il segreto di Talbot, lo divulgò in Francia, ove comparve per la prima volta in commercio in sostanza estesa, e così continuò a sollevare il velo che copriva il mistero dell'origine della china.

Fino allora non si conosceva però ancora nessun scientifico interesse agli alberi che producevano la fumosa corteccia. Verso il 1737 La Condamine, inviato nel Perù in compagnia di altri astronomi per misurare un grado del meridiano, profittò di quel soggiorno per studiare, coll'aiuto di Jussieu, gli alberi della china, e nel 1738 ne pubblicò la descrizione, insieme coi disegni dei loro organi principali.

D'allora in poi altri distinti scienziati di diverse nazioni d'Europa intraprendono lunghi viaggi nelle diverse regioni dell'America, e contribuiscono gli uni dal intorno alla china, per modo che questa stanchezza prese tale estensione e sviluppo che divenne un vero ramo di scienza, al quale si diede il nome di chinologia. Fra coloro che contribuirono maggiormente all'avanzamento delle cognizioni intorno alla china dalla seconda metà del secolo scorso fino ai primi anni del presente, sono da annoverarsi Dombey, Ruiz e Pavon, Mutis, Humboldt e Bonpland, fra i nostri contemporanei si guadagnarono moltissimo Weddel e Howard.

La distribuzione geografica delle varie chine è tale che queste piante occupano uno spazio determinato, il quale caratterizza la vegetazione di certe piante, i quali costituiscono appunto la così detta regione boscosa delle cinchone. Queste piante vegetano spontanee nell'America del Sud nelle diverse cordigliere delle Ande. Su queste lunghe catene di montagne la zona o regione delle chine si estende in forma di una vasta curva, avente il lato concavo rivolto verso il Brasile, e compresa fra il 19° grado di latitudine australe e il 10° grado di latitudine boreale. La località di Loxa, celebre per la eccellente qualità di china e per i primi studi che sopra di essa vi fece il La Condamine, si trova nel mezzo della curva.

Questa zona, lunga circa 800 e larga poco più di 18 leghe, è interrotta quattro volte a distanze uguali. La prima porzione, che è anche la più estesa, occupa il versante orientale della seconda Cordigliera e comprende una parte della Bolivia, tutta la lunghezza del Perù e la foresta di Huanuco. In queste regioni si raccolgono la china calisaia e le chine grigie dette di Loxa.

La seconda porzione è compresa nella repubblica dell'Equatore e fornisce la china di Loxa.

La terza occupa parte del territorio della Nuova Granata e specialmente le località di Popayan e Pasto.

La quarta occupa un altra parte del territorio della N. Granata, si estende al nord di Santa Fè lungo la valle di Lauca, ed a poco a poco si perde nella direzione di Caracas nella repubblica di Venezuela.

La regione delle chine ha quindi limiti ben definiti quanto alla latitudine; in queste piante mancano il freddo eccessivo delle regioni troppo elevate e il calore troppo delle pianure. L'altezza a cui possono vegetare le chine varia in media tra i 1600 e i 2400 metri sopra il livello del mare, e questa altezza varia secondo le varie specie e secondo la distanza dall'equatore. La specie e le varietà di maggior valore sono fra gli alberi più rigogliosi ed elevati delle foreste tropicali. Al di sopra di tali foreste lussureggianti vegetano altre cinchone e salgono fino alla regione delle gramine, ma hanno soltanto la forma di arbusti e di cespugli.

La raccolta delle cortecce di china si fa nell'America meridionale da alcune compagnie di commercianti col mezzo degli indigeni, i quali con vocabolo spagnuolo si chiamano *cascarilleros*. Secondo gli alberi di china vengono usati a non a gruppi o anche spesso rovesciati da gigantesche liane e circondati da altre piante così è difficile scoprirli. Gli Indiani con fatiche e coraggio non comuni penetrano nelle foreste e vi percorrono spesso un cammino lungo e pericoloso prima di ritrovarli.

Il lungo esercizio e la necessità fecero sì che gli Indiani sanno trarre profitto dai menomi indizi per scoprire le piante cercate; essi non trascurano di osservare alcun oggetto, la forma delle foglie secche sparse sul suolo, l'atteggiamento dei rami, il

colore del legname e molte altre circostanze fanno sospettare la vicinanza di una cinchona.

Lasciò scritto il commendatore dove il Weddel, se un torrente od un abisso non pongono una barriera insuperabile tra i cacciatori e la preda, per modo che quegli non sia costretto a recare un lungo viaggio per giungervi.

Quando si pesti dell'albero il cacciatore barbaro taglia il fusto in vicinanza alla radice, ne stimolano le piante vicine, ne distacca la parte rampicante che la rivolgono, e adunca a togliere la corteccia dal tronco e dai rami. Con un particolare strumento taglia prima il pericarpio scoperto del tronco, se si tratta invece dei rami giovani si lasciano nella stato in cui si trovano, non togliendo loro neppure i lichen e le pungermanne che ne rivestono la corteccia. Questa si taglia dal tronco e dai rami col mezzo di incisioni profonde che giungono fino allo strato legnoso, con le sue distaccano pezzi rettangolari, i quali si fanno seccare sul luogo. La corteccia dei rami giovani nel seccare si accartoccia da per sè, e le tale stato guadagno si commercia. Invece la corteccia del fusto rimangono appiattite sia per la difficoltà di spiegarla, come perchè si lasci per se può seccare, disponendole a strati compressi con pesi in modo che non possano accartocciarsi. Raccolte le corteccie, si trasportano fuori della foresta riferendo il commercio al quale spesso è lungo e pericoloso, e talvolta può anche durare una ventina di giorni. Al di fuori della foresta un agente della compagnia detto *mayordomo* riceve la corteccia, ne fa diverse scelte e le spedisce al deposito vicino in grossi sacchi di lana portati a dorso di uomo e di mulo. Nei depositi si ordinano le chine in casse, e, più spesso, si avvolgono con pelo fresco di animali bovini o di capre le quali si disseccano sopra, formando così quello balle del peso di 30 o più chilogrammi, che si chiamano *zurrons* e che stati vengono spedite nei diversi porti dell'Atlantico e del *Pacifico*.

Questo modo barbaro di raccogliere le chine è una vera devastazione, che a non lungo andare può fare comparire notevolmente o quasi le preziose piante febbrifuge. Invero, già in decennio gli alberi di china non sono molto frequenti, grande poi meno le quantità che se ne consumano. Dal solo Stato della Bolivia, non esclusa le restrizioni imposte dal governo nella raccolta, si esportarono negli anni 1850-54, secondo Weddel, tre milioni di libbre di corteccie di china secche, le altre regioni cinchonifere non sono meno produttive, e già fino dai tempi di La Condamine nel distretto di Loxa cominciavano divenire rari gli alberi delle migliori specie di china.

Pertanto è assai indicato l'intervento della coltura della china, intrapresa dal governo olandese e quindi proseguita in altre regioni dell'Indostan e per ultimo dalla Francia.

Nel 1852, in seguito a proposta del ministro delle colonie, il governo olandese introdusse la coltura della china nelle colonie di Giava, e il dotto Carlo Hoskarl fu incaricato delle difficili missioni di recarsi ad esplorare le regioni della china in America per provvedere i rampolli da trasportare a Giava. Egli pertanto, dopo aver percorso parecchie provincie, si fermò nel distretto di Carabaya e vi fece una provvista di giovani piante di diverse specie di china e specialmente di calisaya e pubescens, e, dopo averle imballate con ogni cura per proteggerle dai freddi eccessivi delle montagne e dal calore tropicale della pianura, fece ritorno alla costa e si imbarcò al porto di Islay sopra una fregata. Nel 1854 giunse a Batavia e passò le giovani piante, conservate vivente con straordinaria cura durante il viaggio, a circa miglia di distanza dalla città sulla montagna, sopra il monte di una foresta coperta di *lapodendron alitagnum*, la quale era stata distrutta per preparare il terreno alle nuove piante. Quanto stavano ne fu in seguito trovata sconsigliata, poichè la temperatura era troppo elevata per la china, un lungo periodo (una rhamnorphin) si sviluppò fra le corteccie e il legno e cominciarono a distruggere tutto la piantagione, mentre le larve di un insetto del genere *dermestes* e larve del genere *hesterobius*, avevano in gran numero il legno, cercando guastare anche sugli strati più profondi. Hoskarl però riuscì a salvare alcuni individui nel trasportarli in un mio mese caldo e più elevato. Dalle due specie, la pubescens, la più povera di principi attivi, fu quella che prosperò maggiormente. Infatti nel 1860 si contavano nelle colonie di Giava 92.138 individui di essa, mentre se ne contavano solo 3904 di calisaya. Le altre specie, come la cinchona lancifolia, micrantha, Condamanea e macrocalyx, prosperarono assai meno. Ad ogni modo la coltivazione prese sempre maggiore sviluppo e nel 1867 si contavano 307 600 individui di calisaya e circa 10 000 individui delle altre specie di minor cura nominate. Gli individui più di C. pubescens furono moltiplicati in quantità così grande che non si poterono più numerare.

Il Inghilterra il dott. Royle fin dal 1839 propose l'introduzione delle chine nelle montagne della India britannica, ma non fu ascoltato, nel 1854 insieme con Falconer ripetè la proposta, e alla fine ottenne di incaricare i coraggiosi signori dott. Amerca dei Sud di fare incetta di semi, poichè i pochi rampolli di cinchona inviati in Inghilterra dai Spagnuoli perivano lungo il viaggio. Questo si fece, e sapere già dai saggi fatti da Weddel in Francia che essi germogliavano benissimo nello stato e che potevano in seguito le giovani piante nel clima caldo tem-

portate ad esempio dinanzi, diffatti le prime piante coltivate per saggio nelle colonie dell'Olanda e dell'Inghilterra provenivano da semi fatti germogliare a Parigi.

I lunghi viaggi fatti, per conto dell'Inghilterra, da Marksom e da Hutchet per condurre le china e conservarne vivi e rampolli non furono coronati da un esito pienamente felice, perchè non si riuscì mai a trasportare i rampolli nelle Indie prendendo per la via dell'Inghilterra ossia che portavano se conservano soltanto i semi. Più fortunato fu il dotto viaggiatore W. Spruce, il quale non solo potè servire nelle Indie inglesi di esempio, ma essendo stato accompagnato da giovani piante, vi riuscì ancora meglio l'infaticabile Cross.

Ma può di tutti contribuì all'introduzione delle china nelle Indie inglesi il governo olandese, che fino dono a questa colonia di parecchie migliaia di semi e di un gran numero di piante crescenti a Giava. Anderson, direttore dell'Orto botanico di Calcutta, ricevette il prezioso dono, e i rampolli furono piantati nelle pendici dei monti di Nedgher nella costa del Malabar. I semi, fatti germogliare nel giardino di Ootacamund, diedero altri individui che furono in seguito trapiantati, e nel 1853 erano a 30,000 individui prosperanti in piena terra sulle vicine montagne. Più tardi altri rampolli furono trasportati al Bengala, a Darjeeling ai piedi dell'Himalaya e nelle foreste dell'isola di Ceylan. Intanto alla fine del 1866 piantagioni di china delle colonie inglesi contavano già parecchi milioni di individui, sviluppatisi rapidamente per margotti, per talee e per semi.

In questi ultimi anni si fecero con profitto altre piantagioni nel Guatemala, nella Tenasserim, nelle isole della Reunione e in altre località vicine. La coltivazione in discorso non ora non riuscì nell'Algeria.

Le cinchone amano un terreno ricco di detriti vegetali, quale è quello proprio delle foglie e gugnetanche formate dalle loro patrie, mentre i terreni sui quali prosperano le felci. Tutte piante carenzate, soffrono e talora perissono nei climi molto secchi e in quelli ove non sono rari il repido crescere e l'abbassarsi della temperatura. Amano la temperatura dei climi caldi, ma un calore e una luce troppo vivi le danneggiano, perciò si trovò buona usanza in molti luoghi, di piantaggiare le piantagioni di cinchone circondandole di altre piante di alto fusto o frammischiarvele, affine di ombreggiarle. Egli è per le stesse cagioni che gli alberi di china si trovano quasi sempre isolati nelle nostre foreste, e che vivono spontanei nelle regioni non troppo calde al piano od troppo elevate.

La coltivazione delle cinchone in luoghi lontani dalla loro patria diede buoni risultati anche per la quantità degli alcaloidi che le nuove piante contengono. Soltanto si osservò che in alcuni luoghi, come, per esempio, nelle Indie britanniche e a Giava, la loro fertilità è precoce, per il che si debbono togliere le cortecce prima che abbiano acquistato un notevole sviluppo; giacchè la raccolta di questa si deve fare prima dello sviluppo dei fiori, nella quale epoca la corteccia si impoverisce degli alcaloidi. Si tentò però con notevole profitto di impedire l'esaurimento prodotto dalla fioritura col potare di buon ora i rami fiorifori. Si ha poi cura di non abbattere totalmente la pianta per togliere le cortecce, ma si vanno a poco per volta ogni anno togliendo soltanto alcuni rami, così una stessa piantagione fornisce parecchie raccolte.

Mac-Ivor trovò per un semplice e proficuo metodo di accrescere non di raddoppiare perfino la quantità di alcaloidi contenuti nelle cortecce. Questo dotto e abile direttore delle piantagioni di Nedgher fa ricoprire con muschi i tronchi delle cinchone per tal modo la corteccia della *C. Hasskarliana* viene a contenere 6.8 per 100 di alcaloidi, mentre senza questa operazione ne contiene solo 3.7 per 100. La *C. pubescens* per tal guisa acquista il 2.21 per 100 di alcaloidi, altrimenti ne contiene solo quantità minime.

Se ha cura inoltre di non far concentrare le cortecce al sole, perchè così le chinine si alterano in parte profondamente e in parte si trasformano in chinidina, è noto del resto che anche questi alcaloidi separati dalla corteccia e perfino i loro sali sono alterati, a lungo andare, dalla luce e da una temperatura prolungata anche inferiore a 80 o a 90° centigradi.

In seguito alla coltivazione si studiò anche la composizione e le varie qualità delle foglie e delle radici delle cinchone, e si trovò che le one e le altre contengono chinina e sono lebbrifughe.

Anzi, secondo le numerose ricerche di De-Vry e di Howard, le giovani radici contengono una maggior copia di chinina che non le cortecce, perchè sono raccolte nella prima dell'epoca in cui la parte aerea della pianta vegeta più rigogliosa e comincia a sviluppare le gemme fiorifere. Dopo tre o appena dopo due anni, la proporzione di alcaloidi diminuisce nelle radici, il qual fatto può dipendere da due ragioni, o dal diminuire la copia di tessuto cellulare di cui abbondano gli alcaloidi, oppure dalla maggior quantità di calce assorbita dal terreno, la quale va non tanto a prendere il posto degli alcaloidi. Ad ogni modo si propone di coltivare le cinchone a modo delle robbie, cioè procurando di far acquistare un grande sviluppo alle radici, e togliendole in gran parte ogni due anni.

De-Vry nella corteccia del fusto di un individuo di *C. succirubra* dell'età di 14 anni e mezzo trovò 1gr.,48 di chinina e 1gr.,77 di cinconina, nella corteccia delle radici delle stesse individuo trovò 3.44 di chinina e 4.071 di cinconina. Howard trovò

perfino a 12 per 100 di alcaloidi nella corteccia di altre radici di cincona. Gli stessi autori trovarono poca quantità di alcaloidi nelle radici di piante malate o morte di malattia.

Du-Vry trovò quantità minime di alcaloidi nelle foglie, nelle medesime invece trovò perfino oltre il 2 per 100 di acido chinico. Altri troveranno chinina ritenendo nei fiori, ma non si dice se questi erano chiusi o già sbocciati.

Gli studi botanici intorno al genere cinchona fecero notevoli progressi ai tempi nostri, cosicchè, mentre da una parte venne ristretto il numero delle specie in esso compresa per la migliore determinazione dei caratteri organografici, dall'altra lo stesso numero venne esteso per le nuove specie importate.

I moderni botanici collocano nel genere cinchona gli alberi e gli arbusti sempre fogliati appartenenti a numero come tutte le altre rubiacee, ad eccezione però delle altre piante della stessa famiglia, le cincone sono munite di stipole, queste sono libere e facilmente caduche. La dimensione, la forma, la condizione di superficie variano assai da una specie all'altra. L'infiorescenza è un corimbo oppure una pannocchia, i fiori sono bianchi, rossi o porporei e di gradevole odore. Il loro calice è terminato, talvolta coll'ovario, e ha il lembo a cinque denti. La corolla è tubulosa, sporgentisdorsa, il tubo è cilindrico o angoloso, con cinque lobi lanceolati, muniti di una lanugine biancastra, gli stami sono cinque, racchiusi nel tubo e quasi sporgenti, le antere lineari, l'ovario, infero, ha due logge contenenti molti ovoli anatropi, la placentazione è assile, lo stilo semplice, lo stigma è bifido, il frutto è una capsula bivalve, oblunga e bacciforme, coronata dai denti del calice persistenti, ha molti semi, è dimensionato dal basso in alto, i semi hanno un certo andamento regolarmente doppio.

La gradazioni di forme delle diverse specie sono poco sensibili, cosicchè il genere è molto naturale, e molte volte le differenze fra le diverse specie sono così poco sensibili che difficilmente si possono riconoscere esaminando gli individui anche degli erbari, anzi talvolta perfino esaminando le piante viventi. Egli è per questa ragione che, a buon diritto, alcuni considerano solo come varietà certe modificazioni di forme che altri riconoscono come specie distinte. La coltivazione delle chine fornirà ancora i mezzi per verificare molte questioni che si agitano fra i botanici.

Siccome grandissima inutile pel nostro scopo di offrire i caratteri delle varie specie botaniche di cincone, così ci limiteremo a presentare la relativa tavola di G. Planchon, dopo aver indicato il modo adottato per ora in materia medica e in commercio di classificare le corteccie di china.

Alcuni classificano e denominano le corteccie di china, le quali sono la sola parte delle piante cincone che giungono al commercio secondo il paese d'origine, donde i nomi di china di Loxa, Huanuco, Cuzco, ecc. Ma da un tempo assai lungo sono divise in grigie, gialle, rosse e bianche, cioè secondo il loro colore. Questa classificazione è imperfettissima, talchè accade talora che corteccie di una stessa specie di cincona e dello stesso paese si collocano in gruppi diversi quanto la loro apparenza esterna. D'altra parte, nello stesso gruppo si collocano corteccie di attività assai diversa. L'aspetto diverso delle corteccie dal commercio dipende dalla specie di cincona da cui derivano, dall'età dei fusti e dei rami, dalla natura del clima e del terreno ove vivono le piante, dall'epoca della raccolta e dal modo di essicazione, perciò l'aspetto non dà indizi certi del grado di bontà delle chine.

Tra le *chine grigie* si collocano le corteccie arrotolate, alquanto fibrose, più astringenti che amare, le quali formano una polvere di color fulvo grigiastro, per lo più contengono molta cincona e poco o punto chinina.

Le *chine gialle* sono più grosse, hanno una tessitura più fibrosa, sono più amare e più astringenti; formano una polvere gialla e arborea, e per lo più contengono una tale quantità di sali di calce e di chinina da fornire un precipitato con una soluzione di solfato di soda.

Le *chine rosse* hanno una tessitura meno fibrosa che non le chine gialle, e più che le grigie, danno una polvere di color rosso di varia intensità, contengono chinina e cincona.

Le *chine bianche* sono rivestite da un epidermide di color bianco, sottile, non fissa, aderente agli strati corticali. Contengono piccole quantità di cincona e di altri alcaloidi analoghi, hanno poca attività terapeutica, perciò sono disusate.

Sotto il nome di chine grigie si comprendono le generali corteccie di certe ed otto cinchone diverse, le quali quando non sono ancora adulte hanno un colore grigio all'esterno.

Fra le chine gialle e cortecce gialle si comprendono quelle della *C. calisaya*, *C. succirubra*, *C. Condamanea* e *C. cordifolia*.

Appartengono alle chine rosse le corteccie della *C. succirubra* matrice, *arcuatolanata*, *magnifolia* ed *oblongifolia*. L'albero di questa, affatto privo d'alcaloidi, è per lo più, non rugoso, collocato fra le così dette false chine.

Uno fra i maggiori codici farmaceutici, la Farmacopea legale francese (1866), ammette soltanto le seguenti sorta di corteccie di china: 1° la *china grigia Huanuco* (*C. succirubra* Wedd.), chiamata ancora in commercio col nome di *china piccolo bruno di Lima*, 2° la *china calisaya* (*C. calisaya*

Wedd.), 3° la *china rossa vera* (*C. succirubra* Pav.). Queste corteccie soltanto debbono far parte dei preparati galenici di china. Le altre, sia perchè più rare al presente in commercio, sia perchè più povere di alcaloid, possono servire alla preparazione di queste o ad altri usi. La prima qualità è il tipo delle chine grigie, la seconda di quelle gialle, la terza di quelle rosse. Egli è chiaro però che la materia medica europea, dovendo acconciarsi per necessità ad usare le chine che vengono in commercio da altre regioni, in avvenire, dopo un tempo più o meno lungo, si troverà forse costretta ad usare anche altre sorta di china. Daremo ora la descrizione delle tre sorta di china sopraccennate.

1°. Questa qualità si trova in forma di tubi cilindrici quasi regolari, del diametro da 5 a 20 millimetri. I pezzi piccoli sono rivestiti da un periderma a piccole screpolature longitudinali, di colore grigio debolmente azzurrognolo, aderente al libro sottostante; questo è compatto, rossastro, ed è formato da parecchi strati agglutinati insieme. Le corteccie grosse all'esterno hanno un colore grigio biancastro, screpolature più profonde, interrotte trasversalmente da altre screpolature ben distinte. Il libro è grosso, d'aspetto legnoso, di color fulvo, alquanto aranciato, che a lungo andare si appanna, in media contiene 0,027 di cinconina.

2° In commercio si trovano due qualità di china calissaya. La prima, più rara, è quella che è munita di periderma e proviene da rami giovani. Ha l'aspetto di tubi arrotolati, il suo periderma ha profonde screpolature e facilmente si distacca dal libro, sul quale lascia leggieri solchi corrispondenti alle screpolature trasversali, il libro è fibroso, più amaro e meno astringente di quello della china grigia.

La seconda, detta china calissaya mondata, è priva del periderma. Si trova in pezzi appiattiti di ineguale grossezza, che derivano dal fusto o dai grossi rami. Ha fibre uniformi, corte, facili a staccarsi e acute per modo che, nel maneggiare la corteccia, si impiantano sotto l'epidermide. I pezzi migliori sono quelli più pesanti, compatti, della grossezza di 3 a 4 mill. m., di color fulvo uniforme e di sapore molto amaro. Questa qualità fornisce in media 0,038 di solfato di chinina; le corteccie più sottili ne danno meno.

3°. Questa sorta di china, chiamata ancora rossa verrucosa, si trova in commercio sotto la forma di corteccie arrotolate o in ischeggie ampie, prive in parte del periderma, che è molto grosso e ripieno di una sostanza rossa quasi polverulenta. Sulla superficie del libro si scorgono verruche e escrescenze legnose che si avanzano spesso al di fuori del periderma. Fornisce in media 0,012 di solfato di cinconina e contiene una gran copia di materie astringenti.

Ecco ora la tavola di Planchon accennata più sopra. Da essa si scorge quali sono le specie botaniche che corrispondono alle specie di china del commercio, quantunque nella pratica sia assai difficile e talora impossibile il riconoscere una specie botanica dal solo esame della corteccia.

Tavola delle principali corteccie di china-china del commercio, delle specie botaniche che vi corrispondono, e del loro luogo d'origine.

Bolivia e Perù.

China calissaia	*Cinchona calissaya vera* (Weddel).
Calissaia leggiere	*C. morada* (G. Planchon). (*C. boliviana*) (Weddel) *C. ovata rufinervis* (id.) *C. micrantha* (id.) *C. amigdalifolia* (id.).

Perù.

1° *Corteccie di Cuzco.*

China rossa di Cuzco (una delle calissaya leggiere)	*C. scrobiculata* (Weddel).
China gialla di Cuzco	*C. pubescens pelleteriana* (id.)
» d'Arica	

2° *Chine Huanuco o Guanuco o di Lima.*

China guanuco piatta senza epidermide	*C. nitida* (Ruiz e Pavon).
» gialla pallida	*C. peruviana* (Howard).
» rossa di Lima	*C. peruviana* (id.).
» grigia bruna id.	*C. micrantha* (Weddel)
» grigia (varietà lignea)	*C. ovata.*
» grigia ordinaria di Lima	*C* ?

3° *Chine huamalesi.*

Chine huamalesi	*C. Condaminea* (Weddel). (*C. Chahuarguera*) Pavon). *C. Humboldtiana* (Laubert).
China gialla di Cuença	*C. Humboldtiana* (id.).

Equatore e Perù

China di Jaen e di Loxa

China oscura di Jaen (*Blase ten china*)	*C. cordifolia* (Weddel). *C. subcordata* (Pavon).
China oscura di Jaen (*Dunkle ten china*)	*C. macrocalix* (id.). *C. Condaminea* (Weddel). *C. Humboldtiana* (Laubert).
China di Loxa grigia compatta	*C.* (*chahuarguera colorada*) (Pavon). *C. Condaminea* (Weddel).
» » bruna »	*C. nitida?* (Ruiz e Pavon).
» » rosso-castagna	*C. scrobiculata* (Weddel).
China rossa fibrosa del re di Spagna	*C. Condaminea* (Weddel). *C. Wrisinga* (Pavon).
China gialla fibrosa	*C. Condaminea* (Weddel). *C. chahuarguera amarilla* (Pavon). *C. macrocalyx* (id.)
» paysma di Loxa	*C. Condaminea* (Weddel) (*C. crispa*) (Fafalla).
» bianca di Loxa	*C. decurrentifolia* (Pavon).

Equatore.

China gialla di Guayaquil	*C. coccinea* (Pavon). *C. erythranika* (id.).
» rossa vera	*C. succimbra* (Pavon).

Nuova Granata.

China Columbia e Cartagena (*quina naranjada*)	*C. lancifolia* (Mutis).
» Pitayo	*C. pitayensis* (Weddel)
» Almager	*C. pitayensis?* (id.).
» giallo-pallida (*maracaybo*, Delond)	*C. cordifolia* (id.).

False chine

China nova	(*C. oblongifolia*) (Weddel). *Cascarilla magnifolia* (Mutis).
Corteccia del Paraguaian	*Condaminea tinctoria* (D. C.).
China bianca di Mutis	*Cascarilla macrocalyx* (Weddel). (*C. ovalifolia*) (Mutis).
Corteccia d'Asionuich	*Lasionema roseum* (Danou). *C. Faron* (Faron)
China Piton	*Exostemma floribundum* (Roem. e Schult.).
» Caraibe	*Exostemma caribaeum* (id.).

In questi ultimi anni, per l'iniziativa di Weddel (*Histoire des quinquinas*, Parigi 1849), e per gli studii di Schleiden, di Phœbus (*Die Delondre-Bouchardatschen Chinarinden*, Giessen 1864), di Berg e Schmidt e di Howard, si fecero importanti studii micrografici intorno alle chine, e si pervenne a riconoscere caratteri distintivi di molta importanza e di maggior valore che non siano quelli che si possono riconoscere ad occhio nudo, estendendo così allo studio dei caratteri fisici delle droghe vegetali l'utilità che il microscopio aveva già recato in botanica nello studio delle piante fossili. Daremo un breve cenno di queste ricerche.

La corteccia di un ramo giovane di cincona esaminata dall'esterno all'interno offre la struttura generale di quella dei rami delle piante dicotiledoni.

Perciò, prima si scorge la cotenna epidermica, quindi l'epidermide. Questa cingendosi col crescere dell'età del ramo di ungiar alla squamosa cotenna di vario colore che si conosce col nome di bebera o di altre crittogame, e diffusa in molti libri di materia medica si dice, che la china coverta del commercio ed altre chine sono ricoperte all'esterno da lichenti e da jungermanneee, mentre questo fatto è rarissimo.

Sotto l'epidermide si hanno parecchi strati di cellule angherose che formano ciò che si comprende si chiama il cerchio o la zona corticale. Vengono in seguito strati più numerosi di cellule, che formano la zona cellulare o mediana della corteccia. Queste cellule contengono clorofilla negli strati più esterni e fecola o resina in quelli più interni. Dopo si trova il libro, o strato fibroso, il quale però è separato dallo strato mediano (mesofloe o strato arborea) da parecchie lacune che prendono forma molto varia a quella dei vasi laticiferi.

Nel ramo adulto, crescendo il numero degli strati del libro, le lacune scompaiono, le cellule della zona arborea si modificano in parte, le cellule della zona angherosa si moltiplicano, mentre quelle già formate passano allo stato inerte e sono spostate all'esterno dalle nuove che si formano e che si sviluppano. Avvengono così le screpolature che si osservano nelle chine del commercio, e, quegli strati sovrani dal loro luogo, e meglio cessano di circolare perciò essi paralizzano e si distaccano di per sè, oppure anche si sono torcerli e questa è la cagione per cui le grosse corteccie di china vengono in commercio privo degli strati esterni o, come dicono volgarmente, sono mondate.

Rivestendo di muschio i tronchi e i rami un poco grossi, come dicemmo praticare in molti luoghi ove si coltivano le cinchone si impedisce che gli strati che si spostino si disorchino e smuovano troppo presto, si fa più regolare e si protegge la cicatrizzazione dei meglio nella corteccia intatta e perciò si forma una maggior copia di principi immediati, che si depositano negli elementi organici di essa, e così aumenta la copia di chinina e di altre sostanze, prodotti di elaborazione della linfa.

L'insieme degli strati corticali che si conservano e vanno soggetti a staccarsi costituisce ciò che i botanici, e tra questi anche il Weddel, chiamano *periderma*. Alcuni autori di materia medica lo chiamano impropriamente *epidermide*, e i cascarilleros lo chiamano *moss*. È naturale che, secondo l'età del ramo e secondo la specie il periderma abbia un aspetto e struttura diversa.

Nella zona cellulare mediana, e anche talora nella zona fibrosa, si trovano cellule le quali, osservate con un microscopio a notevole ingrandimento, hanno l'organizzazione dei così detti raddi, come sono cellule anatomicamente costituite, quasi sono grossolane e cellule negli strati esterni e *cicatrices*. Si osservano poi altre cellule a parete lignificata e più grossa, le quali contengono una sostanza di colore bruno-rossastro, amorfa o d'aspetto resinoso, esse vengono dette cellule a resina *harzzellen* o *zellfüllen* tedi). Quando tutta la cellula è piena di questa sostanza o materia incrustante prende il nome di cellula pietrosa.

I vasi laticiferi o lacune, persistono spesso durante tutta la vita della pianta, ma sono sempre più restringendosi col progredire degli anni.

Le fibre del libro sono circondate da un tessuto cellulare, simile a quello della zona mediana, e di tanto in tanto fra le fibre passa un fascio di cellule che costituiscono l'estremità dei raggi midollari provenienti dal legno. Tra le fibre può sviluppate si ne trovano altre sono più brevi che meglio si chiamano cellule fibrose, e sono fibre più giovani, oppure che sono rimaste sul principio del loro sviluppo.

Il vario modo di distribuzione, di addatura, di lunghezza delle fibre, la capa più o meno grande di vasi laticiferi, la distribuzione e la capa delle cellule a resina, di quelle a cristalli e delle cellule fibrose, formarono caratteri di distinzione razionali e importanti tra le varie sorta di china. Perciò si stabilirono tre tipi di organizzazione di queste corteccie, dovuti specialmente dall'esame del libro.

1° Tipo della *C. calisaya*. — Il libro di questa corteccia (della varietà più grossa del commercio), osservato col microscopio, presenta nella sezione trasversale una trama omogenea, formata da fibre quasi eguali, distribuite uniformemente in una massa di tessuto cellulare resinoso. Longitudinalmente le fibre si scorgono corte affusate, imperfettamente addossate, sono appena incassate per i loro capi.

2° Tipo della *C. succirubra*. — La corteccia di questa china, spogliata del periderma, non dimostra più struttura simetrica nelle due facce anteriore e posteriore. L'esterna, cioè quella che incassa il periderma, ha struttura cellulare. L'interna invece ha struttura fibrosa, e col microscopio si osserva che le cellule vanno a grado scemando di numero verso l'interno. Le fibre sono più lunghe di quelle della calisaya e sono meno bene saldate per loro capi.

3° Tipo della *C. pubescens*. — Anche in questa corteccia, spogliata dell'epidermide, si trova cellulare la faccia esterna e fibrosa l'interna. Le fibre sono distribuite irregolarmente verso il mezzo della corteccia, sono raccolte da capesse tessuto cellulare, si trovano accumulate in fascetti più grossi che non sia nelle due precedenti corteccie, e perciò sono meno distinte le une dalle altre.

La distribuzione di tutte le sorta di china sotto questi tre tipi è ancora affatto incompleta, e il maggiore, e forse il solo vantaggio pratico che questo

ricerche offrono al presente, è solo di aver dato un mezzo di riconoscere con certezza l'identità di due saggi diversi di chine commerciali, poichè la distribuzione delle fibre e delle cellule è identica nei diversi pezzi di una sola sorta di corteccia. Coll'andare del tempo si avranno altri vantaggi, poichè già fin d'ora si hanno molte prove che la struttura anatomica delle chine è in rapporto colla loro ricchezza di alcaloidi. Si sa inoltre che le lacune sono più ampie e numerose nelle cascarille e in altre false chine, che in queste sono più frequenti le cellule a cristalli, e che, infine, nelle stesse le cellule a resina si trovano verso la faccia esterna della corteccia, mentre nelle cinchone abbondano di più sulla faccia interna.

La composizione della china-china fu studiata da molti chimici e cominciò a conoscersi sempre meglio dopo che nel 1820 Pelletier e Caventou vi scopersero l'esistenza della chinina. La china-china contiene *chinina*, *chinidina* e *chinicina*, *cinconina*, *cinconidina*, *cinconicina*, *acidi chinico*, *chinovico* e *chinotannico*, facente parte del così detto *rosso cinconico solubile*, *rosso cinconico*, materia colorante non astringente, corpi grassi di *color verde*, *sostanze resinose* detta *resina balsamica* che dà un odore particolare alla corteccia in discorso, *amido*, *sostanze gommose*, *cellulosa*, *fibrosa* e *coccinosa* di Fremy, *sostanze minerali*, fra le quali predominano i *composti calcari*.

Secondo Fluckiger, il libro delle chine non è formato totalmente dalla fibrosa di Fremy, ma contiene per lo meno una grande quantità di una sostanza analoga alla glicodruposa ($C^{12}H^{10}O^{8}$) che Erdmann trovò nelle concrezioni di natura legnosa proprie delle pere.

Gli alcaloidi e i composti di calcio, secondo molti chimici, sono contenuti nelle chine in quantità inverse; cosicchè le corteccie migliori contengono e forniscono minor quantità di calce coll'incinerazione.

Gli alcaloidi sono combinati cogli acidi chinico e chinovico e forse anche con altri materiali.

CHINA (CORTECCIA DI) (*chim. gen.*). — Reichardt determinò il totale dei principii immediati che costituiscono le varie corteccie di chinachina, e noi riporteremo nella tavola seguente il complesso dei risultati ottenuti, avvertendo che circa agli alcaloidi si tenne conto soltanto della chinina e della cinconina senza far ricerche della chinidina.

Principii organici immediati	Cinchona flava fibrosa	Cinchona rubra	Cinchona branuco	Cinchona calissaya plana	Cinchona calissaya convoluta
Chinina	0,705	0,955	0,854	2,701	0,659
Cinconina	0,245	0,389	2,240	0,264	0,327
Ammoniaca	0,266	0,100	0,086	0,137	0,123
Acido chinico	6,730	6,019	8,985	6,944	7,245
Acido chinovico	0,196	0,222	1,736	0,684	0,679
Acido chinotannico	0,964	3,179	0,515	3,362	2,162
Rosso cinconico	0,933	4,384	—	0,722	0,705
Acido umico	7,729	9,933	27,088	16,355	27,345
Cellulosio	59,146	47,777	25,429	45,522	32,653
Totale dei principii organici	77,694	74,224	68,514	77,968	72,776
Costituenti inorganici	1,634	1,661	2,503	1,224	1,650

Nella corteccia della *cinchona calissaya* coltivata a Java De Vry trovò della chinina comune, della chinina cristallizzabile, della chinidina, della cinconina e dell'acido chinovico. La corteccia del tronco conteneva 3,90 per 100 di chinina e chinidina; la corteccia della radice 1,136 di alcaloidi grezzi; il legno del tronco 0,08 tra chinina e cinconina, il legno della radice 0,06 tra chinina e cinconina, ma il più di cinconina; i rami giovani qualche traccia di alcaloidi; le foglie nulla. L'acido chinovico fu trovato in maggior abbondanza nel legno che nella corteccia; nella maggior proporzione nel legno della radice, e in quantità minore nelle foglie. La corteccia di *cinchona lucumafolia* non fornì che 0,4 per 100 di alcaloidi in complesso.

CHINA-CHINA E SUOI COMPOSTI FARMACEUTICI (*farm.*). — È noto comunemente quale e quanta importanza abbiano i preparati di china, sia come febbrifughi, sia in altre malattie in cui la chinina agirebbe come antisimico, sia finalmente per taluni di essi come tonici ed astringenti. Diremo in succinto dei principali, dividendoli in due categorie, in quella, cioè, dei composti chimici, e nell'altra delle preparazioni magistrali.

Chinina. — La chinina in istato puro non si usa quasi mai, tranne per somministrarla ai fanciulli,

perchè, quasi compatta, può essere data in poltiglia o stemperata in qualche sciroppo. La stessa cosa è della chinone grezza, a preparare la quale si tratta replicate volte la china calisaia con quella quantità di acido cloridrico, di carbonato di soda e di alcole che sono indicate per ottenere il solfato di chinina, tranne che in cambio di acidulare coll'acido solforico la soluzione alcalica della chinina (contenente anche cinconina, materie grasse e principi coloranti), si pone tosto a distillare per ricuperare l'alcole e per conseguire il residuo, il quale è appunto la chinone grezza.

Ha l'aspetto di una massa plastica, di consistenza molle, e contiene gli alcaloidi della china e gli altri principi menzionati or ora, e si amministra in forma di pillole.

Il chinone di Henry e Delondre è un preparato che somiglia alla chinone grezza, e la immagazzinato affine di ricavare utile partito da quelle chine le quali, per essere troppo povere di alcaloidi, non si potrebbero mettere in opera per estrarne la chinina. Si devono esaminare le chine allo scopo di riconoscere, se veramente per la loro estremità di alcaloidi si debbono mettere in disparte, stimare il valore alcaloideo, e mescolare insieme in tali proporzioni da avere nel chinone tanto di chinina e di cinconina da corrispondere a 2 parti di solfato della prima e ad una parte di solfato del a seconda, che è appunto la proporzione onde i due alcaloidi si riscontrano nelle chine dell'Equatore, stimatissime come febbrifughe.

Abbiasi, per esempio, della china rosa-arancio di Mutis, capace di fornire 15 gr. di solfato di chinina e 6 di quello di cinconina per ogni chilogr. di corteccia, e abbia della china di Maracaibo, che può dare 2 gr. del primo solfato e 5 gr. del secondo, si mescolano nella proporzione di 5 chilogr. della china di Mutis, di 1 chilogr. della china Maracaibo. Si dovranno ridurre le cortecce in polvere, si mescoleranno intimamente colla metà in peso di calce idrata e si lascieranno coll'alcole bollente di 0,90, finchè la polvere rimanga interamente esausta. Si distillerà l'alcole, si svaporerà il residuo ad estratto, e si farà secco nella stufa. Il chinone conterrebbe 7, in peso degli alcaloidi, considerati nello stato di solfato.

Sali di chinina. — *Solfato.* — In qual modo si prepari questo sale, ne sarà trattato ampiamente altrove (vedi LEGNINA [SALI DI] *chim. gen.*). Qui ci restringeremo ad esporre in qual modo si amministri, e come se ne possa riconoscere la purezza.

Il solfato di chinina essendo di prezzo elevato, viene spesso volte in commercio con più o meno di adulterazione, e i farmacisti stessi, per ingordigia di guadagno, sogliono falsificarlo. Per scoprire le frodi si procede nel modo seguente. Essendo esso solubile totalmente nell'acqua acidulata, se la soluzione non è completa potrà contenere corpi grassi o resine, i quali raccolti in filtro si esamineranno per determinarne la natura.

Essendo pure solubile completamente a termine di un ora in 60 parti di alcole a 0,90, si farà digerire col liquido alcoolico, e le materie che non si sciogliessero potranno essere gomma, fecola, cinconina e solfati alcalini diversi.

Facendo sciogliere il solfato nell'acqua acidulata, aggiungendo acqua di baryta, filtrando, separando l'eccesso della baryta e coll'acido solforico e col gas acido carbonico, e filtrando di nuovo, indi svaporando il liquido, si avrà nel residuo o mannite cristallizzata o zucchero che si caramelizza, qualora l'adulterazione fosse stata fatta coll'una o coll'altra sostanza.

Quando il solfato di chinina fu falsificato collo zucchero di canna è colorato in nero dall'acido solforico monodrato, quando colla salicina è colorato in rosso.

Ma per scoprire la salicina fu indicato anche un altro mezzo, che riesce anche più squisito. Si tratta il sale sospetto con acido nitrico e si riduce a secco; quando sia puro fornisce un residuo scolorito, se contiene salicina il residuo è di colore giallo-bruno. Se allora aggiungendo ammoniaca, nel primo caso precipita chinina bianca e cristallina, nel secondo piglia un colore giallo, facilmente riconoscibile alla carta od al spolverarsi della mano.

Un terzo metodo è dovuto a Parrot. Si prende il solfato di chinina, si mette in palloncino con un poco d'acqua, e vi si versano 2 c. c. di acido solforico allungato con 4 p. di acqua, e poi 4 c. c. di soluzione satura di bicromato di potassa, si unisce al palloncino un cannello curvo, che si fa passare per qualche minuto in bottiglietta con 10 gr. di acqua, e si scalda con lampada. Ne distilla dell'idruro di solfuro per cui l'acqua della bottiglietta si tinge di bel viola, quando vi si stillano 2 gocciole di perclorure di ferro.

Il solfato di chinina commerciale può contenere, senza che vi abbia frode, da 3 a 3 1/2 per 100 di solfato di cinconina, se non che i fabbricanti sogliono talvolta accrescerne la quantità, dacchè i sali di cinconina sono di minor prezzo, per essere di minore efficacia febbrifuga, e perchè pochissimo usati in medicina, rimangono spesso come materia di vendita difficile. Per certificarsi di una grande frandolenza si prende una piccola campanella di vetro e vi si introduce un gr. del solfato da assaggiare, poscia vi si versano 10 c. c. di etere solforico alcoolizzato, della densità di 0,74, e si agitano 2 c. c. di ammoniaca e si dibatte con forza. Qualora il solfato di chinina sia perfettamente puro, il liquido si divide in due strati incolori e trasparenti; ma se vi abbia cinconina, questa sale a galleggiare tra lo strato acquoso ammoniacale e l'etereo sovrapposto.

Quando la cincomina è nella quantità tollerata non forma che una pellicola o zona sottile sovrastante, ma se la quantità è maggiore la zona è relativamente più grossa. Si può indi determinare con sufficiente esattezza la proporzione dei due alcaloidi, eseguendo due saggi separati: il primo coll'etere e il secondo col cloroformio. L'etere scioglie la sola chinina, e il cloroformio la chinina e la cincomina, evaporando i due liquidi e pesando i due residui, dalla differenza in più di quello ottenuto col cloroformio si conoscerà quanto di cincomina era mista colla chinina.

Se poi insieme ai due alcaloidi nominati fosse della chinidina, questa rimarrebbe indisciolta colla cincomina, adoperando la quantità di etere accennata, ma si scioglierebbe crescendo la proporzione dell'etere. Che anzi se al solfato siano misti, e si supponga, cincomina, chinidina e cincomidina, Stoddart consiglia d'introdurre 60 centigr. del sale composto, sciolto in 50 centigr. di acido solforico diluito con 3 gr. di acqua stillata, aggiungervi 7½ gr. di etere solforico con 18 centigr. di alcole e 2 gr. di soda caustica sciolta al 1/10 c., sbattere e lasciare in quiete per 12 ore: i tre alcaloidi sequestrati si verranno raccolti nella zona ove l'etere galleggia sulla soluzione di solfato di soda, la chinidina vi apparirà in forma aleosa, e la cincomina sarà cristallizzata.

Per scoprire la chinidina si può procedere meglio nel modo seguente. Si scioglie un gr. del solfato in 30 gr. d'acqua bollente, si aggiunge dell'ossalato di ammoniaca in eccesso e si feltra. Essendo l'ossalato di chinina quasi insolubile, il feltrato non ha sapore amaro, ed appena mentre pareva un amarezza forte se vi è chinidina, perchè l'ossalato è solubile. In allora versando ammoniaca nel liquido se ne ha un precipitato copioso, che è appunto di chinidina.

Oresa osservò che le differenze maggiori tra la chinina e la chinidina consistono in ciò: 1° che la chinidina precipitata coll'ammoniaca rimane sempre polverosa, mentre la chinina assume aspetto resinoso, e si molleca a breve calore. 2° che forma coll'acido acetico un sale quasi incristallizzabile mentre l'acetato di chinina cristallizza facilmente. 3° che in acqua di citrato la soluzione non si colora per raccidamento, mentre il citrato di chinina ingrossisce molto facilmente nel detto caso.

Per amministrare il solfato di chinina, o si dà in pillole, o più comodamente in soluzione. Per lungo tempo si preferì il solfato comune (*solfato basico* della vecchia nomenclatura, *solfato neutro* dei chimici), ma si pervenne a preferirgli il bisolfato (*solfato neutro* dei vecchi chimici) perchè essendo solubile, possiede un attività maggiore dell'altro. Nelle febbri intermittenti ordinarie si prescrive nella dose di 25 a 45 centigr., che si fa prendere in 3 volte per ora nel tempo dell'intermittenza, in modo da lasciare un intervallo di 15 ore tra l'ultima porzione ingerita e il nuovo accesso, scacciata la febbre, si continua a propinarlo per due giorni, diminuendone la dose gradatamente.

Pel modo migliore di amministrazione si segue la formola seguente:

Solfato basico di chinina da gr.		0,25 a 0,45
Acqua di Rabel od alcole solforico da 5 a 10 goccie.		
Acqua stillata . .	gr.	70
Sciroppo di ribes od altro .	»	30

L'alcole solforico è formato con 300 gr. di alcole a 0,90 e 100 di acido solforico monidrato.

Si può anche valersi dell'acido solforico diluito, preparato con una parte di acido concentrato e 9 parti di acqua, o di acido citrico, o di succo di limone, aggiungendone tale quantità che sia strettamente bastevole a sciogliere il solfato di chinina. Se poi si preferisce il solfato neutro, tornerebbe utile di far bere subito dopo un bicchiere di limonata solforica.

Fu anche proposto di stemperare il solfato di chinina in un infuso di caffè perchè perde per tal modo l'amarezza; ciò succede per essere la chinina precipitata in un composto insolubile dall'acido tannico dell'infuso. L'azione del medicamento con tale forma è ritardata e fora anche diminuita.

Se torna necessario di propinarlo in pillole, per la repugnanza dell'ammalato di riceverlo in soluzione, si darà il bisolfato cristallizzato della chinina, ed anche quando, per la condizione dello stomaco, l'ammalato rifiuti di riceverlo in qualsivoglia maniera, si dovrà somministrarlo in forma di clistere, sciolto in qualche goccia di acido solforico, avvertendo che se l'assorbimento per via dell'intestino retto è più pronto, gli effetti sono di durata minore, per cui fa d'uopo somministrarlo in tempo vicino all'accesso e ripetere la dose più volte nel giorno.

Cloridrato o idroclorato di chinina. — Fu proposto il cloridrato neutro, che cristallizza in aghetti perlacei, ed è più solubile del solfato corrispondente. Si prepara sciogliendo in 400 parti d'acqua distillata e bollente 100 di solfato di chinina, poi aggiungendo 30 gr. di cloruro di bario cristallizzato. Si feltra, si evapora fino a che appaiano centri cristallini alla superficie, e si pone a cristallizzare in luogo fresco. Le acque madri che sono colorate si trattano con carbone animale e possono fornire nuova quantità di sale. È molto usato in Inghilterra.

Iodidrato di chinina. — Si prepara mescolando equivalenti uguali di solfato di chinina e iodure di potassio, e trattando la mescolanza coll'alcole, il quale discioglie l'iodidrato di chinina formatosi e lascia indisciolto il solfato di potassa. Si può anche

decomporre il solfato di chinina coll'ossido di bario, e saturare l'alcaloide coll'acido iodidrico. È di aspetto gommoso. Fu molto vantato contro le febbri intermittenti, ma in pratica lo dimostrò poco efficace.

Iodidrato d'iodochinina. — Proposto da Boucharddat contro le intermittenti ribelli, e si ottiene versando in una soluzione acida di chinina una soluzione d'iodure di ferro contenente un lieve eccesso d'iodio. Si forma un precipitato marrone che si tratta con alcole bollente, il quale filtrato deposita per raffreddamento il sale in forma di aghi verdognoli e splendenti, insolubili nell'acqua. Si prescrive nella dose di 20 a 40 centigr. al giorno.

Iodochinina. — Proposta da Thompson nei casi in cui è utile l'iodio, dacchè non produce gl'inconvenienti dell'iodismo. Si prepara trattando insieme 1 equivalente di chinina pura ed 1 equiv. d'iodio, e facendo bollire per breve tempo in 30 parti di acqua distillata, sopra 1 p. del composto. Per raffreddamento si deposita con aspetto resinoide, solubile nell'alcole.

Nitrato di chinina. — Si prepara come il cloridrato, valendosi del nitrato di barite in cambio del cloruro di bario.

Fosfato di chinina. — Si fa agire a blando calore l'acido fosforico sull'alcaloide, e il sale cristallizza in aghetti, oppure seguendo il metodo di Winkler che si eseguisce come siamo per dire, si prepara dal fosfato di ammoniaca saturando l'acido fosforico finchè non dia più segno di acidità, e si prepara cloridrato di chinina, trattando insieme 490 parti di solfato neutro della stessa con 120 p. di cloruro di bario. Si stempera la miscelanza in otto volte il peso d'acqua, si filtra, si lava il residuo che è sul filtro e si uniscono i liquidi, diluendoli in quattro volte il loro volume d'acqua, e vi si versa il fosfato di ammoniaca già diluito, dibattendo per ogni aggiunta del sale ammoniacale. Il fosfato di chinina si verrà depositando, si raccoglierà su filtro, si laverà e si farà seccare.

È incolore, inodore ed amaro, solubile (come fu verificato da Del Bue) in 480 parti d'acqua fredda ed in 140 di bollente. Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acido acetico allungato ed in molti liquidi salini. Hartes, che lo sperimentò, lo crederà come superiore al solfato, e sembra che agisca più dolcemente sopra lo stomaco e può prontamente venga assorbito.

Ipofosfito di chinina. — Si prepara in grande a Louisville, in America, mescolando una soluzione di 5 parti di ipofosfito di calce e di barite in 100 p. di acqua con una soluzione di 35 parti di solfato di chinina in 300 di alcole assoluto. Si scalda, si filtra, si concentra a metà volume in bagno maria, indi si mette a cristallizzare.

È di aspetto laggiero e voluminoso e contiene 83 per 100 di alcaloide. È considerato come ottimo medicamento nella cura della tisi, della scrofola, della cachessia, e si somministra alla dose di 5 a 10 centigrammi per giorno.

Arsenito di chinina. — Souberan propose di prepararlo con 100 parti di solfato di chinina, 14 di acido arsenioso porfirizzato, sciogliendo il solfato nell'acqua con tenue quantità di acido solforico diluito, precipitando e saturando coll'ammoniaca, raccogliendo su pannolino, lavandolo con un poco di acqua, spremendolo fra carta bibola, facendolo cadere in un matraccio, in cui sta l'acido arsenioso, e aggiungendo 600 parti di alcole a 0,85. Si fa digerire fino a soluzione, si filtra e si svapora nella stufa su piatti. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole.

Arseniato di chinina. — Si prepara per l'uso medico sciogliendo 15 grammi di solfato di chinina neutro nell'acqua bollente, decomponendo il sale con ammoniaca, raccogliendo sul filtro la chinina polverizzata, lavandola, seccandola e polverizzandola. In altra si scioglieno 5 gr. di acido arsenico in 100 d'acqua distillata, vi si aggiunge l'alcaloide e si scalda ad ebollizione, il liquido per raffreddamento deposita cristallizzato arseniato di chinina, che si purifica rideciogliendolo nell'acqua e facendolo ricristallizzare.

La Cava consigliò di ottenerlo per doppia decomposizione tra l'arseniato bipotassico ed il solfato neutro dell'alcaloide. È bianco, in aghi lucenti e setacei, poco solubile nell'acqua fredda e meglio nella calda, solubile nell'alcole acquoso e meno nel concentrato, insolubile nell'etere. Col nitrato d'argento dà un precipitato bianco e rosaceo, che volge poi al bruno di tabacco.

Fu raccomandato nelle febbri intermittenti ribelli a dose da 5 a 10 centigr. sciolti in 600 gr. d'acqua, da somministrare in più volte entro 24 ore. Altri lo propinano in dose minore, ed è prudenza di non oltrepassare i 4 milligr. per volta.

Antimoniato di chinina. — Corrisponde per la sua composizione al fosfato, e si crede utile nei casi di periodicità dubbiosa, alla dose di 0,10 a 0,25 centigr., ripetuta tre a quattro volte nelle 24 ore. Si prepara trattando una soluzione d'antimoniato di potassa con soluzione calda di solfato di chinina, il nuovo sale si deposita, si raccoglie, si lava e si fa seccare.

Ferrocianidrato di chinina. — Si prepara con 4 p. di solfato di chinina, che si stempera in quantità bastevole di acqua per formarne una poltiglia chiara, e si aggiunge 1 p. di ferrocianuro di potassio in soluzione calda nell'acqua. Si fa bollire per qualche minuto e si lascia raffreddare, e il ferrocianidrato si deposita coll'aspetto di una materia resinosa, che diventa fragile col raffreddarsi. Concentrando l'ac-

qua madre se ne ha una nuova proporzione. Si lava una o due volte, si secca e si polverizza. Volendolo cristallizzato si fa sciogliere nell'alcole, che si mette a evaporazione spontanea. Se ne hanno due prodotti: del ferrocianidrato cristallizzato e una materia resinosa, che fatta sciogliere nell'alcole si divide di nuovo in sale cristallizzato ed in composto amorfo. Ridissolvendo il secondo in altre alcole e replicando queste operazioni più volte, si ha in ultimo quasi tutto il sale in cristalli.

Il processo descritto fu immaginato dal padre Bertazzi (non Bertezza, come è negli autori francesi ed in parecchi italiani), ma, stando al Del Bue non fornirebbe un prodotto puro. Per ottenerlo in istato di vera purezza il Del Bue suggerisce il metodo seguente: si sciolgono 30 parti di prussiato giallo di potassa in 1600 parti di acqua stillata e vi si aggiungono 100 parti di solfato neutro di chinina, ridotto in poltiglia con un poco dell'acqua suddetta. Si fa digerire in bagno maria tra 50 a 56° e non più, finchè la materia solida abbia assunto la forma di piccoli fiocchi, come appare osservando il fondo del matraccio che contiene la miscelanza. Allorchè la materia indurita sia tutta fioccosa si lascia raffreddare, si raccoglie su filtro, si lava con acqua finchè il lavatore non reagisca più coi sali di barite, si fa seccare tra carta bibula nella stufa e si conserva in vasi chiusi lontani dalla luce.

Il ferrocianidrato di chinina così preparato è bianco, e visto col microscopio si mostra in piccolissimi aghi opachi. Stando all'aria ed alla luce si fa di un bianco paglierino. Ha lieve odore di acido cianidrico, sapore misto di chinina e di mandorle amare. È pochissimo solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole.

Fu consigliato nelle febbri intermittenti a tipo di terzana e di quartana, nella clorosi, nelle amenorree ed in alcune nevralgie. Si dà in forma pillolare, in dose di 5 a 10 centigr. cadauna, e se ne prende una ogni tre ore.

Acetato di chinina. — Si riduce l'alcaloide in polvere, si stempera nell'acqua, si aggiunge acido acetico per discioglierlo, in modo che la resina rimanga leggermente acida, si filtra bollente e si pone a cristallizzare. È in lunghi aghi fini e particolari, pochissimo solubili nell'acqua fredda e molto nella bollente.

Lattato di chinina. — Si prepara coll'alcaloide e coll'acido lattico, è solubilissimo nell'acqua, da cui, quando la soluzione è concentrata e calda, si deposita in aghetti prismatici somiglianti a quelli del solfato.

Tartrato di chinina. — Sale quasi insolubile, che si ottiene per doppia decomposizione fra il tartrato di soda e il solfato di chinina.

Solfotartrato di chinina. — Fu preparato per la prima volta da Giovanni Righini. Si sciolgono in capsula di porcellana 40 grammi di acido tartarico polverizzato e 30 gr. di solfato neutro di chinina in 175 gr. di acqua, scaldando a blando calore. Fatta la soluzione, si filtra e, se occorre, si scolorisce col carbone animale. Si evapora lentamente finchè appaiono cristalline alla superficie, si toglie dal fuoco, ed i cristalli che si depongono per raffreddamento si raccolgono su carta bibula e si fanno seccare.

È in grossi cristalli, di sapore amaro e pochissimo acido, e si usa come il solfato acido. Può anche ottenersi estemporaneamente mescolando 50 centigr. di solfato di chinina neutro, 20 di acido tartarico e 120 grammi di acqua, con un poco di scaldo.

Citrato di chinina. — Questo sale è in uso in parecchie parti d'Italia e prescritto nelle dose di 20 centigr. in forma di pillole o di granelli effervescenti, od anche di bicarbonato. Parecchi medici lo ancomandano, perchè pel lungo adoperamento non produrrebbe gli effetti rincrescevoli che sono rimproverati al solfato.

Si può preparare direttamente colla chinina e coll'acido citrico, ma val meglio seguire il processo di Guirsen padre, che si eseguisce come ora diremo. Si fa sciogliere 1 p. di solfato di chinina neutro in 40 p. di acqua bollente, e si aggiunge a poco a poco, ed agitando di continuo, del citrato di soda neutro puro od avente reazione lievemente acida. Dapprima il liquido non agisce sulla carta di tornasole, ma, di mano in mano che si aggiunge il citrato, si arriva ad un punto in cui la detta carta rimane arrossata alquanto, ed è indizio che la doppia decomposizione giunse al termine. Si filtra il liquido bollente, si pone a raffreddare acciò si cristallizzi. Dopo un ora si decanta l'acqua madre, si gettano i cristalli su feltro, si lavano colla minore quantità possibile di acqua, si spremono dolcemente e si fanno seccare fra carta bibula entro stufa ad a blando calore. Dall'acqua madre e dai lavacri con un poco di potassa si ricupererà la chinina rimastavi. È in cristalli aghiformi, translucidi e scoloriti, è inodoro, di sapore amaro. Si scioglie per 1 p. in 280 p. d'acqua bollente, si scioglie nell'alcole freddo e caldo, ma non nell'etere.

Citrato di chinina e ferro. — Usitatissimo in Inghilterra contro le febbri intermittenti, e soprattutto nella convalescenza, per combattere la cachessia palustre, le nevralgie croniche e le dispepsie lente e laboriose. Si prepara come fu indicato da Bérard, prendendo

Acido citrico cristallizzato	gr.	5
Chinina precipitata di recente	»	1
Limatura di ferro	»	2

Si fa sciogliere l'acido nell'acqua, si scalda a blando calore, si aggiunge il ferro perchè si sciolga e indi

l'alcoolato, si fa concentrare lentamente a bagnomaria, e si pone a seccare su piatti e su lastre di vetro.

Si usa in pillole, ciascuna delle quali contiene 5 centigr. di chinina e 10 di citrato di ferro, corrispondente a 2 1/2 centigr. di ferro metallico. Se ne prendono fino a 20 come febbrifugo e da 1 a 3 al giorno come tonico e profilattico.

Chinato di chinina. — Si prepara per doppia decomposizione col solfato di chinina ed il chinato di calce, ovvero saturando direttamente la chinina coll'acido chinico. Cristallizza a cavoli fiori, è solubilissimo e di sapore nettamente amaro. Si scioglie facilmente anche nell'alcool. La terapeutica è poco usata.

Stearato di chinina. — Fu preparato da Jannel e Menel combinando direttamente la chinina coll'acido stearico, e dicesi che agisca quasi come il solfato, a dose uguale, sebbene contenga quattro volte meno dell'alcaloide. Vuolsi che attraversi lo stomaco senza rimanervi intaccato, e che porti la sua azione sull'intestino direttamente. È quasi insipido, si fonde a 45° ed è solubile nei corpi grassi.

Urato di chinina. — Fu proposto in cambio del solfato, perchè affermano che agisce con più efficacia, sebbene somministrato in dose più debole, e producendo ronzio nelle orecchie o meno sordità.

Si ottiene per combinazione diretta tra l'acido urico e l'alcaloide, governandosi in modo che ne rimanga un urato acido, il quale è cristallizzabile ed è l'usato. Si dà alla dose di 20 a 25 centigr. nelle 24 ore.

Tannato di chinina. — Si versa una soluzione acquosa di tannino in altra di solfato di chinina, finchè si forma pentura. Si raccoglie il precipitato, si lava e si secca all'aria. È una polvere amorfa, di un bianco grigiastro, quasi insipida, poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool.

Biondi preferisce di preparare in precedenza il tannato di ammoniaca, saturando con acido tannico l'alcali molto diluito, fino a lievissimo eccesso di tannino, poscia mescola il liquido con soluzione di solfato di chinina.

Valerianato di chinina. — Se fa una soluzione concentrata ed alcoolica dell'alcaloide, vi si versa dell'acido valerianico in lieve eccesso, si aggiungono 2 volumi di acqua, e si evapora lentamente in istufa al di sotto dei 50°. Il sale cristallizza facilmente finchè tutta l'acqua è volatilizzata.

Si prepara anche, secondo che insegnò Cerveale, prendendo 100 gr. di acido valerianico monoidrato, diluendolo con 200 gr. di acqua, e saturandolo fino a reazione un po' alcalina con soluzione concentrata di carbonato di soda, filtrando e versando il liquido in altra soluzione, fatta con 200 gr. di solfato di chinina neutro, sciolto in acqua acidulata con acido solforico e scaldata a 40° c. Si agita, si toglie dal fuoco, si lascia in quiete per un giorno intero, si lava con acqua tepida (a 30°), e si continua a lavare finchè non si abbia la reazione della soda nel liquido che passa.

Cristallizza in ottaedri ed in prismi cangianti ed ha sapore amaro. È poco solubile nell'acqua fredda, meglio nella calda, copiosamente nell'alcool.

Si trovò falsificato coll'atropina. Fu d'uopo separare i due alcaloidi col metodo di Stas (vol. I, pag. 455), indi trattare con alcool concentratissimo il residuo della estrazione eterea, e poi aggiungere acqua. La chinina precipita quasi tutta. La parte liquida, posta a concentrare da sè, fino ad una goccia, e poi messa sotto campana al di sopra dell'acido solforico, lascia un residuo resinoso di chinina, ed aghetti bianchissimi a perlacea di atropina: questa si riconosce come lo esposto in ATROPINA (*chim. tox.*), vol. II, pag. 643.

Fenato di chinina. — Ad ottenerlo si sciolgono nell'alcool 8,72 parti di solfato di chinina, e d'altra banda tre parti di fenato di potassa cristallizzato, e si mescono le due soluzioni. Passate 24 ore, si filtra, si concentra il filtrato a blando calore e si mette a cristallizzare.

È in bei cristalli, lampidi, appuntati, divergenti, con estinzione normale all'asse, e perciò facilmente trimetrici. Non si scioglie nell'acqua e quasi nulla nell'etere, ma è solubile nell'alcool e negli acidi cloridrico e solforico. Questo metodo di preparazione fu proposto da Giuseppe Bonet, farmacista militare.

È reputato eccellente rimedio contro le febbri miasmatiche ed in tutti quei casi nei quali furono proposti per uso interno i solfati.

Eteri chinici. — Essendochè le preparazioni di chinina riescono talvolta non tollerate dallo stomaco, Manetti propose di valersi dell'etere chinico, che fu introdotto nella terapeutica dal dottor Pignacca di Milano.

Si prepara distillando l'alcool col chinato di calce e l'acido solforico, ovvero secondo il processo di Berthé. Prendesi a tal uopo una soluzione di nitrato d'argento e si precipita con carbonato di soda. Si filtra, si lava con acqua finchè il lavacro non dia più reazione alcalina, e si pone a sgocciolare in luogo riparato dalla luce. Allorquando rimane quasi privo d'acqua si pone in capsula di porcellana con un poco di acqua distillata e vi si aggiunge dell'acido chinico cristallizzato, finchè ogni cosa sia disciolta. Si filtra, si aggiunge alcool assoluto in grande abbondanza, con che si depone il chinato di argento puro e bianco. Si introduce allora rapidamente in pallonino molto resistente, versandovi etere solforico, si affila alla lampada il collo del pallone, il quale si immerge in acqua che si scalda con sollecitudine fino a 100°, continuando il calore per

un'ora. Si toglie il pallone dal bagno, si rompe l'estremo del collo, si fa uscire la parte liquida e si versa dell'alcole nel recipiente. Si raccolgono insieme i liquidi, si filtrano, si evaporano in capsula riscaldata ad 80°, e per residuo rimane l'etere chinico.

Ha la consistenza di un sciroppo denso, è limpido ed incoloro e di odore gradevole, si scioglie nell'acqua, che lo decompone, ed è solubile pure nell'alcole. Distilla parzialmente tra 240 e 250° in atmosfera di anidride carbonica.

Si usa per via di inalazione alla dose di 2 a 3 gr versandolo sopra una compressa, e, da quanto fu asserverato da Ensen, l'accesso della febbre scompare e è dimezzato. Wurzian e Grab ne sperimentarono i buoni effetti a vincere la tumefazione della milza.

Valore terapeutico di confronto tra i sali di chinina. — Tutti i sali di questo alcaloide hanno azione pressochè uguale, di modo che non vi ha ragione reale perchè si debba far uso dell'uno o dell'altro in cambio del solfato che costa meno e si trae sì facilmente dal commercio. Quelli che sono insolubili si dimostrano meno attivi dei solubili, e la loro efficacia minore si capisce agevolmente, considerando che, introdotti nello stomaco, deve occorrere un certo tempo prima che si siano disciolti. Alcuni lodarono altamente il valerianato di chinina, tanto da doverlo preferire agli altri sali dell'alcaloide, e pare che avrebbe da giovare allorchè si tratti di affezioni nervose con forma periodica, ma sembra che il solfato solo operi in modo uguale. Circa all'arsenato ed all'arseniato (che pure fu proposto), è da riflettere che non si possono somministrare che in dose molto tenue, per cui la loro azione febbrifuga non si può valutare dalla quantità di chinina che contengono.

Allorchè si volesse somministrare un sale di chinina che non fosse il solfato, si deve tener conto della proporzione di alcaloide che contiene, stabilendone la dose in ragguaglio della quantità di solfato che si prescriverebbe in tal caso. Laonde è utile conoscere la tabella che fu calcolata da Sonberain per questo riguardo.

100 parti di solfato neutro di chinina equivalgono a

Fosfato di chinina	86,3
Chinina idratata	86,7
Acetato di chinina	87,6
Cloridrato	89,6
Ferrocianidrato	90,0
Citrato	88,6
Lattato	95,0
Valerianato	101,0
Tannato	170,0

Daremo anche le cifre corrispondenti per l'arsenito e l'arseniato, quantunque, come notammo, non siano da dirsi le proporzioni della chinina contenuta, a cagione dell'azione venefica dell'acido arsenioso e dell'acido arsenico

Arsenito	89,8
Arseniato	91,6

Nella tabella seguente apparisce a quanto dei suoi sali equivalga una parte dell'alcaloide cristallizzato

Chinina cristallizzata	1,00
Solfato	1,15
Acetato	1,01
Citrato	1,01
Tartrato	1,05
Cloridrato	0,95
Ferrocianidrato	1,01
Tannato	2,00

Altri sali di chinina che furono proposti in medicina. — Altri sali pur di chinina furono proposti per uso terapeutico, ma non trovarono favore nella pratica medica, sia perchè non corrispondessero alle lodi fattene dai proponenti, sia perchè, non avendo qualche pregio più del solfato, e costando di più, non tornava conto di estenderne l'applicazione, tra di cui mentoveremo l'*iodato*, l'*ossalato*, il *picrato*, l'*iodidrato*, ecc. In qualche paese si amministra il *doppio iodure di ferro e chinina*, preparato coll'unciare l'iodidrato dell'alcaloide col protoiodure di ferro ad equivalenti uguali, ed anche il *doppio cloruro di mercurio e chinina*, che si ottiene mescolando in soluzioni acquose e concentrate il bicloruro di mercurio e il cloridrato dell'alcaloide, il nuovo sale cristallizza dalla mescolanza.

Preparati magistrali di china. — La corteccia delle diverse qualità di china contiene la chinina, la cinconina in istato di combinazione coll'acido chinico, cioè per una piccola parte, formando dei chinati solubilissimi nell'acqua, la porzione maggiore è associata col rosso cinconico, risultandone un composto il quale è solubile appena nell'acqua, solubile facilmente nell'alcole. Nella corteccia pure si riscontra del tannino e dei rossi cinconici non saturati, che si crede aggiungano efficacia all'azione degli alcaloidi, e che inoltre posseggono un'azione propria, tonica e corroborante. I preparati magistrali che si fanno, saranno positivi con una qualità di china o coll'altra, o coll'acqua, o coll'alcole, od anche cogli acidi, secondo l'efficacia che da essi si desidera. Quando si tratta che si abbiano da adoperare come febbrifughi, si dà la preferenza alla china gialla o calisaia, perchè più ricca di alcaloidi; ma per quelli che debbono esercitare un'azione tonica si dovrà usare la china grigia di buona qualità (lanc), ossendochè, sebbene povera di alcaloidi, è

in contraccambio più aromatica e più copiosa di principi tannici solubili nell'acqua.

Polvere di china. — Si polverizza la corteccia mezzi rosolino, e qualora fosse coperta di lichen fogliacei e crostacei, converrà, come lo propone di Henry e Guibourt, rischiarare nuovamente la superficie prima di polverizzarla, affine di togliere il tessuto cellulare ed i lichens che sono contenuti morti. Quando si polverizza una china si deve sempre mescolare accortamente le prime polveri coll'ultima, perchè questa, data da sola, rimarrebbe meno efficace.

La china grossa polverizzata si dà come tonico nella dose di alcuni decigrammi ad 1 gr., e si usa ancora come antiseptico per aspergerne le piaghe d'indole cattiva. A questo uopo è lodata anche la china rossa. Questa sola polvere della china calisaya, come febbrifugo è ormai mandata.

Carles esaminò la polvere di china sottoposta agli influssi della polverizzazione della luce, dell'umido e del calore per investigare se gli alcaloidi cinchonici si potessero normalmente a trovò 1° che la china polverizzata notabilmente lascia 1 per 1000 in meno di solfato di chinina tardiero, in confronto della stessa china ridotta in grossa polvere; 2° che la stessa china polverizzata ed esposta, parte all'umido, parte alla luce e parte al calore, lasci 1/6 meno di solfato di chinina in meno, mentre erano eguali le proporzioni degli alcaloidi non cristallizzabili.

Si preparano anche l'*infuso* e la *decozione*, l'infuso a freddo è poco attivo perchè contiene piccole quantità degli alcaloidi e una parte solo del rosso cinchonico, operando per decozione si ha un prodotto più efficace dacchè si scioglie in copia maggiore il rosso cinchonico insieme cogli alcaloidi. La decozione quando è molto calda apparisce limpida, ma nel raffreddare, cioè al decotto degli 80° si intorbida tanto perchè il composto del rosso cinchonico cogli alcaloidi è più solubile a caldo che a freddo, quanto perchè l'amido ed il tannino formano un composto che precipita nell'abbassare della temperatura.

Le decozioni, quali anche replicate sulla corteccia polverizzata, non bastano mai per esaurirla completamente de' principi attivi.

Se la decozione si fa con acqua acidulata, il prodotto ha forza maggiore, perchè l'acido discioglie gli alcaloidi, se con acqua acidulata, il liquido sembra più carico, ma in effetto è quasi inattivo, perchè gli alcaloidi rimangono precipitati.

L'infuso ed il decotto di china al presente sono quasi inusitati.

Si fanno *estratti* di china, l'alcoolico e l'acquoso. L'estratto alcoolico si prepara con una parte di china grossa polverizzata e con 6 di alcole a 80 centesimali. Dapprima si bagna la polvere con metà del suo peso di alcole, e si mette in apparecchio di spostamento. Dopo 12 ore si versa l'altro alcole e poi si scioglie questo con acqua. Si cessa dal raccogliere il liquido spostato allorchè si vede che cadendo sul piatto già raccolto si intorbida. Si distilla, si evapora il residuo a bagno maria fino a consistenza di estratto. Questo contiene tutte le parti attive della china, di cui la varietà grossa ne fornisce un terzo del proprio peso.

I farmacologi preferiscono la china di *Lima* e la china *Moniaco*. Se vuolsi un estratto febbrifugo si adopera la cohinga, se un estratto tonico o febbrifugo la mercadiere, le chine grosse forniscono un estratto tonico e non febbrifugo.

Carta all'estratto acquoso, col metodo di Soubeiran si prepara di stima qualità.

A tale scopo si prende l'estratto alcoolico di china grossa, si stempera in quantità bastevole di acqua fredda per formarne un liquido, filtrare e evaporare in bagno maria a consistenza di estratto. Se vogliasi in stato secco, si dovrà evaporare fino a consistenza di sciroppo la soluzione acquosa filtrata dell'estratto alcoolico, agitando di continuo, poscia si stenderà, col mezzo di pennello, in istrato sottile su lastre di latta e si farà seccare nella stufa.

La resina di china è una specie di medicamento attivo che fu trovato efficace nelle febbri intermittenti dei paesi marremmani. Si ottiene esaurendo la china calisaya con alcole a 80 centes., distillando per ricuperare l'alcole, versando sul residuo da 20 a 30 parti di acqua tepida, lavando più volte coll'acqua fredda la parte indisciolta, raccogliendola e facendola sciogliere in un poco di alcole di 80 cent., indi ponendola a seccare su piatti di una stufa. Questa così detta resina consta principalmente del rosso cinchonico combinato colla maggior parte degli alcaloidi delle chine, mescolato colle sostanze grasse e resinose della corteccia.

Si fa la *tintura alcoolica di china* con una parte di china grossa di Lima e cinque parti di alcole di 60 centes., se vuolsi la tintura di china calisaya, l'alcole dovrà essere più forte cioè di 80 cent. per la china rossa l'alcole dev'essere come per la grossa.

Si prepara anche il *vino di china* adoperandovi 8 p. di china grossa di Lima e 100 di vino rosso austero, più 6 di alcole a 56. Devesi far macerare per 24 ore col alcole la china grossamente polverizzata, poscia aggiungervi il vino e macerare per 10 giorni. Fu notato da Henry che il vino rosso si scolora più e meno nella macerazione della china, e vuolsi che ciò dipenda dacchè il principio astringente del vino precipita con una parte degli alcaloidi e la materia colorante si fissa insieme con una parte del tartaro sulla china legnosa. In conseguenza torna meglio valersi di vino bianco o generoso e in parecchie farmacie si usa a tal uopo il malaga. Gerrot, avendo

analizzato il vino fatto colla china calisaia, vi trovò sciolti due terzi degli alcaloidi contenuti dalla corteccia, cioè 50 m ligr soltanto per un bicchiere di 50 gr., da cui è manifesto come male si proporrebbe per ottenerne effetti antiperiodici, mentre può giovare come un tonico eccellente.

Un altro liquore, molto apprezzato, a base di china, è il *rosolio stomachico dorato*, che si fa con

China rossa contusa	gr	187
Corteccia d'arancio amaro	»	125
Cannella del Ceylan	»	125
Vaniglia	»	90
Zafferano	»	10
Alcole a 85° c.	litri	30
Zucchero bianco	chil.	37 ½
Acqua di fonte	litri	36

Si fanno macerare per 8 giorni le droghe coll'alcole, si aggiunge l'acqua e lo zucchero indi si filtra.

Molti altri preparati magistrali che sono usati talvolta, si fanno colla china e con taluno dei suoi alcaloidi, associandoli con altre sostanze, ed in forma ora di tintura, ora di pillole, ora di glicerolati, ora di clisteri, ma su di cui non ci potremmo trattenere, trattandosi di materia che spetta piuttosto a ricettario. Bensì ci occuperemo di qualche altro preparato, in cui si supponga esistere qualche alcaloide diverso dai più conosciuti della china, e parleremo ancora dei preparati di cincomina e di chinidina.

Preparati di chinoidina. — Conserviamo il nome di chinoidina a quella mescolanza di alcaloidi che rimane nell'acqua madre intensamente amara e di colore bruno, la quale si ha dalla preparazione del solfato di chinina, dopochè ne fu separato tutto ciò che se ne può ritrarre di cristallizzabile.

Sertuerner fu il primo che si occupò ad ottenere una specie di sostanza resinosa dalle dette acque madri, e credette che fosse una base organica particolare, a cui assegnò il nome di chinoidina. In Italia si pensò di evaporare a consistenza d'estratto le acque madri del solfato di chinina, e fu posto in commercio ed usato come febbrifugo col nome di *estratto chinoidato*, il quale probabilmente consta di solfati di chinina e cincomina, ed anche di chinidina, commisti intimamente con materie coloranti le quali fanno impedimento alla cristallizzazione e perciò danno alla massa l'aspetto estrattivo.

Il padre Ottavio Ferrario fino dal 1822 cercò di purificare il residuo chinoidato procedendo come segue: evaporò a secco, in bagno maria, le acque madri e sciolse nell'alcole a temperatura di 40° il prodotto estrattivo, lasciò il liquido alcoolico e lo distillò per ricuperare l'alcole, il residuo fu chiamato da lui *sopraesolfato amorfo di chinina e di cincomina*.

Liebig cercò di ridurre la sostanza a maggiore purezza, trattando le acque madri con carbonato alcalino, e raccogliendone un precipitato bianco-giallicio, che lavò con acqua e tenne a blando calore fino ad agglutinarsi in una massa coerente e di aspetto resinoso, cui diede nome di *chinina amorfa*.

Il sopraesolfato amorfo del Ferrario è di color nero intenso di sapore amarissimo chiaro di odore debolissimo tra il benzoico e l'acetico, di reazione acida sulla carta di tornasole, solubile nell'acqua e nell'alcole.

La chinina amorfa di Liebig è solubile per intero nell'acido solforico diluito e nell'alcole, come pure in una soluzione di solfato di rame con separazione dell'ossido metallico. Per accertare della sua purezza si scioglie in un acido e si riprecipita coll'ammoniaca, e il peso del precipitato deve agguagliare quello della chinina amorfa che fu primamente discusta.

Tanto il solfato amorfo del padre Ferrario quanto la chinina amorfa posseggono azione febbrifuga, questa più di quello, e si somministrano in dose doppia del solfato ed in forma pillolare, ed in tintura spiritosa.

De Vry a purificare la chinoidina del commercio ne fa bollire in vaso di ferro 9 p. con 2 p. di ossalato neutro di ammoniaca in soluzione diluita, continuando a bollire finchè non si svolga più ammoniaca. Si aggiunge acqua di tempo in tempo, acciò la materia tutta rimanga coperta. Cessato lo svolgimento dell'ammoniaca, e freddo che sia il liquido, si diluisce qualora si intorbidasse per aggiunta di acqua e si filtra: si precipita il filtrato con liscivia di soda caustica. Si scalda, si decanta l'acqua madre, che è alcalina, si lava il precipitato vischioso, e si espone tra 100 e 110° c., finchè si indurisca e divenga duro e fragile nel raffreddare.

Citrato di chinoidina. — Giulio Jobst di Stoccarda ha posto in commercio, non ha guari, un nuovo preparato, cui diede nome di citrato di chinoidina, il quale egli riceverebbe dai residui della preparazione del solfato di chinina, e che viene descritto come di apparenza simile al citrato di ferro ammoniacale, pure assolutamente è solubile in circa 8 parti di acqua, alquanto igroscopico, inalterabile all'aria, facilmente assimilabile dall'organismo.

Non ha odore, è di sapore lievemente acido ed amaro, un po astringente. Allorchè assorbì l'umidità dell'aria si agglomera, ed in allora è un po meno solubile e lascia un residuo polverosa. La soluzione acquosa del prodotto non agglomerato è limpida e di un bellissimo giallo rosso, ma si intorbida col tempo e pare che deponga tracce di resina cincomica.

Si scioglie benissimo nell'alcole, e la soluzione ne è limpida e di tinta viva. L'acido acetico non ne precipita nè la soluzione acquosa nè l'alcoolica, ed è incapace di accrescere la solubilità del prodotto, la

quale, per lo contrario, è accresciuta dagli acidi citrico e tartarico, e dagli acidi solforico e nitrico diluiti.

Gli alcali caustici ed i loro carbonati ne intorbidano e precipitano prontamente la soluzione, precipitato derivante senza dubbio dagli alcaloidi contenuti nel così detto estratto di chinodina.

Varii medici di rinomanza lo sperimentarono e l'avrebbero trovato di molta efficacia per le intermittenti, e nemmeno è a un decimo del prezzo del solfato di chinina, perciò sembra meritevole di essere adoperato in molti casi.

Preparati di cinconina. — La cinconina non manca di qualità febbrifughe e fu provata da più medici in Italia e fuori, tanto in istato libero quanto di combinazione salina. È riconosciuta di un'azione meno potente che non sia la chinina.

Il *solfato neutro* di cinconina è cristallizzabile, inodoro, di sapore amarissimo, più solubile nell'acqua che non il solfato di china, solubile nell'alcole, insolubile nell'etere.

Anche il *bisolfato di cinconina* fu preparato e proposto, e fu trovato più efficace che non il solfato neutro.

Fu eziandio preparato per uso medico l'*acetato di cinconina*, facendo agire l'alcaloide idratato con una quantità sufficiente di acido acetico. È di sapore amaro ed astringente, cristallizzabile, solubile discretamente nell'acqua ed assai più nell'alcole.

Preparati di chinodina. — Il solfato di chinina del commercio contiene spesse volte una certa quantità di chinodina, in ispecie quando si fabbriche con corteccie di nuove chine, ricche non ha molto in commercio, come le chine *Huamalies*, le *Maracaibo*, le *Bogota*, le *cordigliere della Nuova Granata*, *della Bolivia e del Perù*.

La chinodina è cristallizzabile, di sapore meno amaro che la chinina, poco solubile nell'acqua e nell'etere, meglio nell'alcole. Nell'Esposizione universale di Londra si vide del *solfato di chinodina* puro, ma differisce tanto poco da quello di chinina, che torna difficile di poterlo discernere al nell'aspetto che nel gusto. Ma può essere riconosciuto per la sua grande solubilità nell'acqua, dacchè, mentre una parte di solfato di chinina ha d'uopo di 30 parti di acqua bollente per disciogliersi, a quello di chinodina ne bastano 4 parti.

Fu sperimentata da Laure nell'ospedale di Utrecht, e da quel tanto che ne osservò, sembra fornito di potere febbrifugo non minore che il solfato di chinina.

CHINA (INCHIOSTRO DELLA) (*chim. tecn.*) *Vedi* INCHIOSTRO.

CHINA (SCORZA DELLA) (*farm.*) *Vedi* FEBBRIFUGHI.

CHINATINA (*chim. gen.*). — Nome dato da Merchand al prodotto che si forma allorchè si ossida la chinina coll'acido solforico ed il perossido di piombo. Non è un composto unico e definito, dacchè l'acqua lo separa in una sostanza rossa ed amara che vi si discioglie ed in altra che non vi si discioglie, ma che può essere sciolta dall'alcole, d'onde cristallizza.

CHINICA ANIDRIDE o CHINIDE.

$$C^{14}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{10}O^{7} - H^{2}O$$

(*chim. gen.*) — Si scalda l'acido chinico tra 220 e 250° si scioglie il residuo nell'alcole bollente e si pone a svaporare la soluzione. È solubile nell'acqua, d'onde cristallizzando pigli l'aspetto del sale ammoniaco. Quando è in soluzione acquosa possiede reazione acida, lentamente si scioglie nell'alcole debole, e posta con certa base si trasforma in acido chinico, fissando gli elementi di una molecola di acqua.

CHINICINA, $C^{20}H^{12}N^{2}O^{2}$ (*chim. gen.*) — Alcaloide isomerico colla chinina e la cinchonina (Pasteur), e che si produce per una trasformazione molecolare e dell'una e dell'altra di quelle due basi. Si prepara colla scaldamento del solfato di chinina insieme ad una tenue quantità di acqua e di acido solforico. Il sale si fonde, e rimane fuso anche dopo che tutta l'acqua venne espulsa, lasciandolo per tre a quattro ore in bagno d'olio, tra 120 a 130°, si converte per intero in solfato di chinicina accompagnato da una lievissima proporzione di materia colorante.

È insolubile nell'acqua, sensibilmente nell'alcole di forza comune e nell'assoluto. Ha sapore amaro, possiede virtù febbrifughe, e precipita col reattivo di una resina finchè si aggiunga un alcale o taluna delle sue soluzioni in qualche acido. Agisce sulla luce polarizzata, facendola volgere a destra. Assorbe facilmente l'acido carbonico, trasformandosi in carbonato, scaccia l'ammoniaca dalle combinazioni saline, e ciò a temperatura ordinaria.

Una soluzione di chinicina nell'acido racemico depone principalmente del destrotartarato, mentre il levotartarato rimane in soluzione.

Quando la chinicina è trattata coll'acqua di cloro e l'ammoniaca dà colorimento verde, ma con minore intensità che non faccia la chinina.

CHINICO ACIDO ($C^{14}H^{12}O^{12}$) (*chim. gen.*). — Fu scoperto ed ottenuto libero nel 1785 da Hofmann, che lo estrasse dal chinato di calce estratto dalle corteccie di china, e fu poscia trovato di nuovo nel 1806 da Vauquelin, il quale ignorava la scoperta di Hofmann. Altri chimici posteriormente, tra cui Henry figlio, Pelouze, Liebig, Hesse, Clemm ecc., lo studiarono pel modo di prepararlo e per le proprietà.

Si riscontra nelle corteccie della vera china, nel rovo (*vaccinium myrtillus*), nei semi e nelle foglie del caffè, nell'agrifoglio comune (*ilex aquifolium*), nell'*ilex paraguayensis*, nel ligustro (*ligustrum vulgare*), nell'edera (*hedera helix*), nella quercia comune (*quercus robur*) e nella quercia sempre verde (*quercus ilex*), nell'olmo (*ulmus com-*

pestrini), nel frassino (*fraxinus excelsior*) e nella *cyclopia latifolia*. Le piante *ericinee*, come la *calluna vulgaris*, il *rhododendron ferrugineum*, che formarono l'idrochinone per via di distillazione, e così tutte le piante e loro parti che formarono del chinone quando erano distillate coll'acido solforico e il perossido di manganese si crede che contengano l'acido chinico, d'onde abbiano origine i nominati due prodotti. Alcuni supposero che le piante medicinali e i erbaceo non ne contengano dell'acido chinico.

Si prepara dalla corteccia di china, dal rovo e dai semi del caffè con processi che siamo per descrivere.

Henry e Plisson estrassero il chinato di calce dal liquido che rimane nella precipitazione degli alcaloidi ricavati dalla china, valendosi a tal uopo del latte di calce. Si evapora a sciroppo detto liquido, si decanta dal solfato di calce che si depone, si evapora ad estratto molle in bagno maria, si fa bollire l'estratto con 2 a 3 volumi di alcole, e si raccoglie il residuo indissolubile, che si fa sciogliere in tenue quantità di acqua. La soluzione acquosa a termine di alcuni giorni, si solidifica in una massa cristallina, che si spreme gagliardamente e si purifica facendola ricristallizzare. Si ha per tal modo il chinato di calce puro. Dall'acqua madre si può raccogliere nuova quantità di chinato di calce.

Come poi dal suo calcare si ottenga l'acido chinico, si dirà dopo avere esposto gli altri processi con cui si prepara il detto chinato di calce. Si fa una decozione della corteccia di china con acqua contenente dell'acido solforico, si filtra o cola, si aggiunge gradatamente idrato d'ossido di piombo al filtrato fino a che il liquido divenga neutro e passaggi un colore giallo pallido. Si evita una quantità insufficiente di ossido di piombo perchè la materia colorante resterebbe disciolta, od anche una soverchia, perchè si formerebbe chinato basico del metallo. Si filtra, si precipita il piombo dal filtrato valendosi dell'acido solfidrico, si aggiunge latte di calce per precipitare gli alcaloidi della china, si filtra di nuovo, si concentra a sciroppo, che poi raffreddandosi si rimuta in masse cristalline di chinato di calce.

Si può anche raccogliere la pectina che si forma di frequente nell'estratto di china. Canata di chinato di calce può essere purificato collo sciogliere nell'acqua, aggiungervi acetato neutro di piombo, filtrare, togliere il piombo disciolto, valendosi dell'acido solfidrico, concentrare e cristallizzare.

Per ottenerlo dal rovo (*sarcinum vulgaris*) si raccoglie la pianta in maggio e così fresca si fa bollire con acqua e calce, si evapora la decozione e si fa precipitare coll'alcole il chinato di calce formatosi. Si scioglie il precipitato gluttinoso in acqua contenente dell'acido nitrico e si precipita la materia colorante coll'aggiunta di acetato neutro di piombo. Si precipita coll'acido solfidrico il piombo in soluzione, si filtra, si evapora a sciroppo, d'onde il chinato di calce cristallizza entro pochi giorni.

Per ricavarlo dai semi del caffè si fanno dissecare fortemente, si riducono in polvere grossa, si bollono ripetutamente con acqua, si mescolano i decotti con latte di calce, si concentra, dapprima a fuoco diretto, e poscia, dopo filtrazione, a bagno maria fino a sciroppo, si aggiunge dell'alcole in doppio volume, si separa il precipitato formatosi, si lava con alcole, si spreme, si scioglie nell'acqua calda, si filtra e si acidifica leggermente con acido acetico e si aggiunge acetato neutro di piombo. Si filtra ancora e si precipita l'acido chinico col mezzo dell'acetato basico di piombo. Il chinato piombico, dopo lavato, è sospeso in acqua e decomposto con acido solfidrico. L'acido chinico in soluzione acquosa è poscia trasformato in chinato di calce, valendosi a tal uopo del carbonato della detta base.

Il chinato di calce comunque si estragga, deve essere purificato con ripetute cristallizzazioni, ovvero precipitandolo coll'alcole di 84°,9 c., e poi sciogliendolo nell'alcole di 94° B.

Quando si abbia il chinato di calce purificato, si può decomporre coll'acido oxalico, il quale, stando ad Henry, è meglio che non il loro ossalico. L'ossalico si toglie poi coll'acetato di piombo neutro, e coll'acido solfidrico si decompone l'acetato di piombo posto di più. Si può anche, come suggerì Berzelius, precipitarne la soluzione acquosa con neutro basico di piombo, lavare il precipitato, decomporlo coll'acido solfidrico, filtrare e evaporare. Altri si valgono dell'acido solforico diluito coll'acqua o coll'alcole per decomporre il chinato di calce.

L'acido chinico cristallizza in prismi monoclini ∞P oP, con oP ∞ e $[\infty P]$ subordinate. Tavolette oP predominano per tal maniera che i cristalli assumono la forma tabulare. L'angolo

∞P : $\infty P = 140°, 48'$, ∞P : $oP = 122°, 48'$

Possiede un peso specifico di 1,637 a 8°,5. Scaldandolo a 100° non perde di peso, ma a 161°,5 si fonde e perde acqua (Henry, Zwenger e Siebert); Wachtermeisty pone che si fonda a 154° e nel raffreddare si solidifichi in massa amorfa e fragile. Devia a sinistra la luce polarizzata, ed il potere rotatorio appare maggiore in una soluzione fatta coll'acqua a freddo, di quello che a caldo, il potere decresce ancora nella soluzione fatta coll'acido fosf. Si scioglie in 2 parti e mezzo d'acqua fredda e in proporzione assai maggiore nella bollente, se l'acido è puro, può essere evaporato senza che imbrunisca. È lievemente solubile nell'alcole di 94° c., mentre si scioglie facilmente nell'alcole assoluto; è quasi insolubile nell'etere freddo.

Allorchè si scalda tra 200 e 250° svolge vapore

acqueo e si trasforma in chinone $C^{12}H^{8}O^{4}$ insieme con altri prodotti. Allorchè la mantenuto alla temperatura di 200° contiene tracce quantità di acido carbondrochinonico, riconoscibile dalla reazione col percloruro di ferro. Se poi si scalda più alto, in contatto dell'aria, si accende, arde di fiamma gialla, e svolge odore simile a quello del cremore di tartaro quando abbrucia. Allorchè si distilla a secco entro una storta, dapprima si fonde, indi bolle, a circa 280° imbrunisce, svolge vapor d'acqua e dei gas accendibili con fiamma azzurrognola; a più alta temperatura fornisce un sublimato di cristalli giallognoli, i quali si fondono e si condensano in una sostanza chiara contenente dell'idrochinone, dell'acido benzoico, del benzene e della pirocatechina.

Quando si scioglie nell'acido solforico concentrato e a blando calore, svolge dell'ossido di carbonio e ingenera dell'acido disulfidrochinonico. Se adoprasi acido solforico fumante o anidride solforica si hanno i detti prodotti, ma l'acido chinico è incarbonito per buona parte.

Coll'acido fosforico acquoso, l'acido chinico in soluzione svolge in copia dei gas e dà nascimento all'acido fosfodrochinonico.

Dall'acido nitrico è trasformato in acido ossalico, ed in altro acido che non fu bene esaminato.

Trattando esso ed i suoi sali con acido solforico e peroxido di manganese, forma un sublimato cristallino e giallo di chinone, reazione che può valere per lo scoprire l'acido chinico nelle corteccie di china. A tale effetto si polverizza la corteccia, si bolle con latte di calce, si filtra, si concentra per evaporazione e si versa in cassolina, aggiungendovi acido solforico e peroxido di manganese, se vi ha acido chinico si palesa immediatamente l'odore acuto e proprio del chinone.

Se poi si unisce il cloruro di sodio all'acido solforico ed al peroxido di manganese, e si distilla coll'acido chinico, se ne hanno il mono- di- tri- tetraclorochinone, insieme con pentaclorocetone. Gli stessi prodotti insieme con cloroacetoni meno clorurati nascono dalla bollitura dell'acido chinico coll'acido cloridrico e clorato di potassa, anzi, stando ad Hesse, se ne ha di più dall'acido carbondrochinonico, nel quale si concentra l'acido chinico in soluzione acquosa quando vi si versa a goccie del bromo. Scaldato col peroxido di piombo svolge anidride carbonica e ingenera idrochinone.

L'acido chinico scaldato tra 115 e 120°, per alcune ore, con soluzione acquosa e satura di acido iodidrico, ovvero distillato in soluzione sciropposa con 4 atomi di bromuro di fosforo, si converte in acido benzoico. Se poi si scalda a 140° con acido iodidrico e fosforo (questo a prevenire l'azione dell'iodio che si va rendendo libero), si muta in un acido più ricco d'idrogeno che non sia l'acido benzoico

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{6}}_{\text{acido chinico}} + 2HI = \underbrace{C^{14}H^{10}O^{4}}_{\text{ac. idrogenato}} + 4H^{2}O + 4^{2};$$

$$\underbrace{C^{14}H^{10}O^{4}}_{\text{ac. idrogenato}} + 4^{2} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{ac. benzoico}} + 6HI + I^{2}$$

Graebe interpreta in altro modo la trasformazione dell'acido chinico in benzoico. Tra il primo ed il secondo avverrebbe tale reazione, per cui sarebbe ingenerato del triiodidrato di acido iodobenzoico

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{6}}_{\text{ac. chinico}} + 4HI = \underbrace{(C^{14}H^{9}O^{4}.3HI)}_{\text{triiodidr. di ac. iodobenzoico}} + 4H^{2}O$$

L'acido secondo, adoppiandosi in acido iodidrico ed acido iodobenzoico, e seguitando l'azione idrogenante dell'acido iodidrico, perderebbe l'atomo dell'iodo ricevendone 4 d'idrogeno in cambio, e così diverrebbe acido benzoico.

L'acido chinico col percloruro di fosforo non reagisce a freddo. Scaldandone blandamente un atomo con 5 at. del percloruro, la mescolanza si liquefà, si svolgono torrenti di acido cloridrico, e distillando se ne ha dapprima dell'ossicloruro di fosforo, indi, verso i 200°, passa cloruro di benzoile clorato $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{2}$, il quale o coll'acqua bollente o cogli alcali si adoppia in acido cloridrico ed in acido monoclorobenzoico $C^{14}H^{5}ClO^{4}$.

Fondendo l'acido chinico colla potassa (3 a 4 volte il peso) finchè si svolge idrogeno, sopraassaturando con acido solforico debole, agitando nell'etere, si ha dalla soluzione eterea una massa cristallina, che possiede tutti i caratteri appartenenti all'acido carbondrochinonico:

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{6}}_{\text{ac. chinico}} - 2H^{2}O - H^{2} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{ac. carbondrochinonico}}$$

Scaldando l'acido chinico coll'ammoniaca dà nascimento alla chinamide. Preso internamente in istato di chinato di calce si converte in acido ippurico.

Costituzione molecolare dell'acido chinico. — È opinione di Graebe che quest'acido possegga una costituzione molecolare analoga a quella dell'idrato di ammonio: ecco il confronto delle formole dei due composti:

$$\underbrace{C^{2}H^{8}\left\{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\right.}_{\text{idrato di ammonio}} \qquad \underbrace{C^{14}H^{9}O^{3}\left\{\begin{matrix}H^{3}\\(HO)^{3}\end{matrix}\right.}_{\text{acido chinico}}$$

Chinoti. — L'acido chinico in scambio di uno solo de' suoi atomi d'idrogeno per uno di metallo monoatomico, onde è monobasico. Non si conoscono di esso nè sali acidi, nè doppi, sebbene alcuni sali basici, quali, cioè, di bario, piombo, ferro e rame. L'acido è poi abbastanza forte per decomporre i carbonati.

I chinati sono più o meno cristallizzabili, passeggiano reazione neutra, si sciolgono nell'acqua, meno il chinato basico di piombo, e da tali soluzioni cristallizzano per evaporazione spontanea, o si disseccano in massa gommosa per mezzo del calore, ripigliando tuttavolta l'aspetto salino allorchè si aggiunge un po' d'acqua. Sono insolubili nell'alcole assoluto e nel molto concentrato, di modo che versando dell'alcole nelle loro soluzioni acquose ne precipitano in forma di materia glutinosa.

Quelli che contengono acqua di cristallizzazione non la perdono a 100°. Per distillazione secca formansene dell'acido formico e un sublimato di chinone, e svolgono vapori di chinone allorchè si scaldano con acido solforico e perossido di manganese.

L'acido chinico, a somiglianza dell'acido tartarico, quando è combinato con certi metalli ne impedisce la precipitazione per mezzo degli alcali (Berzel).

Chinato di potassa. — Sale amaro e deliquescente.

Chinato di soda. — Cristallizza in prismi romboidali contenenti 14,5 per 100 di acqua di cristallizzazione. È solubile in metà peso di acqua a 15°.

Chinato d'ammoniaca. — Deliquescente. Posto a evaporare abbandona una parte dell'alcali.

Chinato di baryta, $C^{14}H^{18}BaO^{12},6H^2O$. — Si prepara coll'acido chinico e il carbonato di baryta, e si ha perfettamente neutro. Ha l'aspetto in dodecaedri formati dall'unione di due piramidi acute di 6 facce. Scioglionsi nell'acqua, assai poco nell'alcole di 0,83, contiene 17,4 per 100 di acqua di cristallizzazione.

Chinato di stronziana, $C^{14}H^{18}SrO^{12},10H^2O$. — Cristallizza in tavole che paiono mescolate con cristalli del chinato di calce, da cui differisce perchè resta inalterato all'aria pigliando un aspetto perlaceo. Contiene 27,95 per 100 di acqua, di cui perde i $^3/_{10}$ nelle efflorescenze. È solubile in 2 parti di acqua a 12° e molto meno nella bollente.

Chinato di calce, $C^{14}H^{18}CaO^{12},10H^2O$. — Esiste naturalmente nella corteccia della china e si può preparare facilmente da un chinato alcalino con l'aggiunta dell'alcole e dell'ammoniaca, mescolandovi del cloruro di calcio, e lasciando in mescolanza a sè per qualche tempo. Cristallizza in lamine romboidali di circa 78 e 112°, le quali spesse volte appaiono mangiate per la troncatura dei due angoli acuti, e che si possono facilmente dividere in lamette splendenti. È solubile in 5 parti di acqua a 16° e la solubilità cresce e diminuisce rapidamente a norma della temperatura; è quasi insolubile nell'alcole. Contiene 29,5 per 100 di acqua di cristallizzazione, che perde seccandolo a 100°, scaldandolo poscia fino a 120° non molta più di peso.

Chinato di magnesia. — Solubilissimo ed in efflorescenze cristalline somiglianti a cavoli fiori.

Chinato d'litina. — Solubilissimo e che rimane in forma di una materia gommosa.

Chinato di ferro. — Il sale ferrico è una materia gommosa di un giallo rossiccio, facilmente solubile nell'acqua.

Chinato di zinco, $C^{14}H^{18}ZnO^{12}$. — Somiglia nell'apparenza al corrispondente sale di cadmio, ma è molto più solubile nell'acqua.

Chinato di cadmio, $C^{14}H^{18}CdO^{12}$. — Forma lamine di un bianco sporco od aghetti moleoriti, solubili in 253 parti di acqua fredda e che non soffrono alterazione a 180°.

Chinato di cobalto, $C^{14}H^{18}CoO^{12},5H^2O$. — Si separa dalla soluzione rosso-scura dopo che la tenuta per più giorni a seccare, fino ad averla in forma sciropposa, e indi diluita con acqua. È in noduli rosati, efflorescenti prontamente, schiarendo di colore. Secciato o nell'acido solforico o all'aria perde l'acqua di cristallizzazione a 150° e diviene di un rosso azzurro. Scaldandolo di più piglia fuoco senza fondere.

Chinato di nicelo. — Molto solubile, di color verde e di aspetto gommoso.

Chinato di rame. — Si conosce un sale neutro ed un sale basico. Il chinato neutro $C^{14}H^{18}CuO^{12}$ si prepara con soluzione acquosa d'acido chinico in eccesso, e con idrato o carbonato di rame. Il liquido nel raffreddare o nell'evaporare depone del chinato basico, che dev'essere separato immediatamente per decantazione. Il liquido decantato depone in cristalli il sale neutro. Questo si fa ridisciogliere nell'acqua contenente un poco di acido chinico, e per averlo puro si fa cristallizzare più volte, in ultimo si lava con un poco d'acqua fredda e si lascia per qualche tempo su carta bibula coperta da una campana di vetro inumidita. Quando fu sciolto nell'acqua, anche a freddo, si decompone da sè in breve, deponendo del sale basico, onde fa d'uopo che nell'acqua sia un poco d'acido chinico libero. È in lamine od aghetti di un azzurro pallido, con 5 atomi di acqua di cristallizzazione, $^4/_5$ dei quali perde all'aria, è solubile in circa 3 parti di acqua a temperatura ordinaria.

Chinato basico di rame,

$$C^{14}H^{18}CuO^{12},CuH^2O^2,2H^2O$$

— Si prepara decomponendo col solfato di rame (in quantità un po' meno dell'equivalente) il chinato di baryta, filtrando e aggiungendo al liquido alcune gocciole di acqua di baryta, col tempo e coll'evaporazione si depone in cristalli regolari. Si forma eziandio quando si fa bollire una soluzione acquosa d'acido chinico con idrato di rame in eccesso, si filtra e si precipita aggiungendo dell'alcole misto con etere, oppure evaporando una soluzione mista di chinato di calce e di acetato di rame: nell'evaporazione si svolge dell'acido acetico. Contiene da 1 a 2 per

100 di acqua bollente, che abbandona allorchè si tratta al disopra dell'acido solforico. È solubile in 1150 a 1200 parti di acqua a 18°. Fra 100 e 120° perde tutta l'acqua di cristallizzazione, si decompone a circa 180°.

Chinato di piombo. — Il chinato neutro,

$$C^{14}H^{10}PbO^{12},2HO,$$

è in cristalli aciculari solubilissimi nell'acqua e solubili nell'alcole.

Il chinato basico, $C^{14}H^{10}Pb^2O^{12}$, si depone coll'aspetto di un precipitato bianco e voluminoso da una soluzione di chinato neutro, a cui s'aggiunge del sottoacetato di piombo, ovvero da una soluzione bollente di chinato di piombo neutro a cui si aggiunge un poco d'ammoniaca. È insolubile nell'acqua fredda e bollente, solubile nel sottoacetato di piombo, all'aria assorbe prontamente l'acido carbonico.

Chinato di mercurio. — Incoloro, incristallizzabile, latto disseccato è di un giallo rossiccio, poco solubile nell'acqua.

Chinato d'argento, $C^{14}H^{11}AgO^{12}$. — Quando si aggiunge del chinato d'argento ad un nitrato alcalino il liquido imbrunisce e depone in breve dell'argento metallico. Tuttavolta può ottenersi facilmente questo sale ottenendo l'acido chinico con carbonato d'argento, lavato di fresco ed umido ancora. Svaporando la soluzione nel vuoto si ha in cristalli mammellonari, interamente bianchi, ma che imbrunisceno prontamente alla luce. Non fu sperimentato se per mezzo del calore perdano l'acqua di cristallizzazione.

CHINICO ETERE o CHINATO ETILICO,

$$C^{14}H^{10}(C^4H^5)O^{12}$$

(*chim. gen.*). — Si prepara collo scaldare il chinato d'argento e l'iodoro etilico insieme. A temperatura ordinaria ha consistenza di uno sciroppo viscoso, di color giallo, di sapore amaro, odore aromatico. Facilmente solubile nell'acqua e nell'alcole, meno nell'etere. Scaldandolo fino a 50° diviene scorrevole come acqua, tra 240 e 250° distilla parzialmente senza decomposizione, purchè si ricevano di acido carbonico, ma una parte notevole si scompone con intumescenza a temperatura inferiore a 100°. Scaldandolo su lamina di platino, dapprima spande un fumo bianco, indi piglia fuoco e arde di fiamma splendente.

CHINIDINA, $C^{20}H^{12}Az^2O^2$ (*chim. gen.*). — Base isomerica colla chinina, che si riscontra in certe corteccie di china in compagnia della chinina e della cinconina. Henry e Delondre la osservarono per la prima volta nel 1833 nella chinidina del commercio, d'onde Van Heyningen la estrasse in stato puro, dimostrandone la isomeria colla chinina. Fu studiata eziandio da Pasteur e da Serthurner.

Hesse diede il nome di chinidina ad un altro alcaloide puro isomero colla chinina, che da Pasteur fu detta cinconidina. noi manterremo la denominazione usata, aggiungendo a chiamare cinconidina l'alcaloide speciale che la scoperta da Pasteur.

La chinidina esiste in parecchie corteccie di china gialla in alcune varietà della *cinchona condaminea* e particolarmente nella *pelogenna*, nella *cinchona nitida* nella corteccia della radice della *c. calisaya*, nella corteccia rossa della *c. officinalis*, e *micrantha* e *c. succirubra* delle Indie Orientali, nelle quali tre piante fu trovata che all'età di 18 mesi o meno contengono 6 per 100 di alcaloidi, tra cui 4 per 100 di chinidina, cinconidina e chinina, e 0,9 per 100 di cinconina con tracce di cicotina. La chinidina del commercio, come ebbe a notare Pasteur, può essere una mescolanza di vera chinidina con un'altra base.

Per prepararla si prende la chinidina del commercio, si scioglie nella quantità minore possibile di etere, si filtra la soluzione, si ricupera l'etere per distillazione, si scioglie il residuo nell'acido solforico diluito, si scolora il liquido col carbone animale e si precipita con ammoniaca, lavando poi il precipitato e riducendolo nell'etere, la soluzione eterea si mesce con $\frac{1}{10}$ in volume di alcole di 0,90 e si pone a svaporare. La chinidina si depone cristallizzata o si purifica col mezzo di lavacri alcolici.

Le acque madri saturate coll'acido solforico talvolta lasciano cristalli di solfato di chinidina e talvolta di chinina. Da 100 parti di chinidina trattata nel modo sopradetto si sogliono ottenere da 50 a 60 parti di chinidina.

De Vry la preparò in altro modo: sciolse la chinidina commerciale nella minor quantità possibile di alcole e neutralizzò la soluzione con acido iodidrico acquoso, ne cristallizzò l'iodidrato di chinidina nella proporzione del 23 per 100 della chinidina adoperata, d'onde separò l'alcaloide col mezzo dell'ammoniaca.

La chinidina quando si depone dalla soluzione eterea o dall'alcolica è in larghi prismi trasparenti e monoclini, efflorescenti all'aria, con che diventano opachi. Contengono 2 atomi di acqua di cristallizzazione (10,8 per 100) che perdono tra 100 e 130°, l'alcaloide anidro si fonde a 160° e si solidifica in massa cristallina nel raffreddare. È solubile in 1500 parti d'acqua fredda ed in 750 di bollente (non sappiamo se considerandola anidra o idratata), in 3,7 parti d'alcole calido e di concentrazione ordinaria, in 45 p. di alcole assoluto ed in 90 parti di etere a freddo. La soluzione nell'alcole assoluto deviò fortemente a destra la luce polarizzata ($\alpha_j = 250°,75$ per la linea di trasmissione) per la quale proprietà differisce dalla chinina, che devia a sinistra.

Kerner asserisce che si abbiano tre varietà di chinidina, delle quali la prima bevemente solubile nell'etere bagnato, cristallizzabile dall'alcole in larghi

prismi, di lente efflorescenza e fermente un solfato solubile in 100 a 200 parti di acqua fredda, la seconda meno più solubile nell'etere, cristallizzabile in aghetti dall'alcole formando un solfato solubile in 10 a 110 parti di acqua, la quale dà un precipitato polverulento col cianuro di potassio, mentre i solfati di tutti gli altri alcaloidi della china (eccettuata la chinina) danno un precipitato cianoferruginoso, la terza meno solubile nell'etere e formante un solfato di solubilità pari a quella della prima varietà.

La chinidina scaldata su lamina di platino spande un odore aromatico simile a quello del metilato, mentre volatilizza in parte. Trattata con acqua di cloro ed ammoniaca produce un colorimento verde, quand'anche la soluzione contenga $\frac{1}{1000}$ di alcaloide, in soluzione concentrata forma un precipitato che non si ha in condizioni uguali colla chinina. Allorquando si aggiunge dell'acqua di cloro, del ferrocianuro di potassio e dell'ammoniaca ad una soluzione di essa, se ne ha un precipitato permanente e voluminoso, mentre la chinina non darebbe che un colore rosso di prova dopo ritorno.

Sali di chinidina. — La chinidina forma dei sali neutri e basici, somiglianti ai corrispondenti di chinina, rispetto ai quali per la più parte, sono più facilmente cristallizzabili. Allorchè sono scaldati si convertono in sali di chininina. I solfati, il cloridrato neutro e l'oxalato hanno potere di deviazione destrogira sulla luce polarizzata. Parecchi sono più solubili che i sali corrispondenti di chinina, tanto che gli acidi cianidrico, acetico e tartarico non formano precipitati nelle soluzioni del alcaloide, il nitrato e il cloridrato sono più difficilmente solubili. Con eccedenza di acido le loro soluzioni appariscono fortemente fluorescenti. Quando loro si aggiunga dell'ammoniaca in eccesso, il precipitato si ridiscioglie meno facilmente che quello di chinina, e più facilmente che quello di cincondina.

Solfati. — Se ne hanno due: il *solfato neutro*,

$$2C^{20}H^{24}Az^2O^2)\ H^2SO^4,6H^2O$$

sono simoglia al solfato corrispondente di chinina, tranne che ha l'aspetto più lucenteno. È solubile a 10° in 350 parti d'acqua ed in 22 parti di alcole assoluto. Scaldandolo a 130° perde l'acqua di cristallizzazione. Il *solfato acido* è molto solubile nell'acqua e cristallizzabile.

Nitrato. — È in cristalli setacei, larghi e piatti.

Argentonitrato, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,AgAzO^3$. — Allorquando si mesce una soluzione alcoolica di chinidina col nitrato d'argento, si ha una massa che si scioglie in lisi aghetti, i quali si fanno ricristallizzare sciogliendoli nell'acqua bollente e mescolata con acido nitrico. In altra zona si agli setacei, di una splendore argentino allorchè secchi. Volendo farli ricristallizzare nell'alcole, si decompongono con separazione d'argento.

Cloridrati. — Il *cloridrato neutro*,

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2\ HCl,H^2O,$$

si prepara a caldo sciogliendo l'alcaloide nell'acido cloridrico, e precipitando il solfato col cloruro di sodio. Si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole e perde l'acqua di cristallizzazione a 120°. Il *cloridrato acido*, $C^{20}H^{24}Az^2O^2\ 2HCl$, si forma per l'azione del gas acido cloridrico sulla chinidina, 100 parti della quale assorbono 23,52 parti dell'acido. Dalla soluzione acquosa si ha in cristalli larghi e sottili.

Cloroxalato. — Allorquando si versa una soluzione bollente di cloruro di zinco in una alcoolica di chinidina, si ha una polvere granulosa, leggermente solubile nell'acqua fredda e bollente, e facilmente solubile nell'acido cloridrico diluito. Il precipitato granuloso che si ha dal liquido alcoolico è in cristalli somiglianti allo spato calcare e corrisponde alla formola $C^{20}H^{24}Az^2O^2\ 2HCl,ZnCl^2$. Facendo ricristallizzare perde dell'acido cloridrico e del cloruro di zinco e si trasforma in un secondo sale, $2C^{20}H^{24}Az^2O^2,HCl,ZnCl^2$, cristallizzabile in prismi e larghe tavole romboidali.

Cloroxalato, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl,PtCl^4$. — Precipitato di un giallo pallido, che si fonde e volge al bruno quando si scalda a 115° e si bolla nell'acqua.

Cloromercurato, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl,HgCl^2$. — Precipitato bianco, il quale, quando sia disciolto nell'alcole bollente, si depone in lamine perlacee. Si fonde sotto l'acqua bollente, nella quale si scioglie meno difficilmente che nella fredda, si scioglie meglio se l'acqua contenga dell'acido cloridrico, ed in allora talvolta si depone in forma di rosone.

Cloroplatinato $C^{20}H^{24}Az^2O^2\ 2HCl,PtCl^4\ 2H^2O$. — Precipita immediatamente dalle soluzioni concentrate e fredde di chinidina, e cristallizza dopo qualche tempo dalle calde e diluite. Si decompone a 200° sviluppando odore di benzoino, si scioglie non difficilmente nell'acqua sì calda che fredda, e perde 4,76 di acqua a 100°.

Bromidrato. — Si prepara facendolo precipitare dal solfato di chinidina col mezzo del bromuro di potassio. È solubile in 900 p. di acqua a 14°.

Iodidrato. — Se ha un *iodidrato neutro*, il quale si prepara col mezzo del solfato di chinidina e dell'iodure di potassio, è un precipitato bianco, granuloso, solubile in 1250 p. di acqua a 15° alquanto più solubile nella bollente, il quale si separa in cristallini bianchi e duri. L'*iodidrato acido* è di un colore giallo pallido, si scioglie in 90 parti di acqua a 15°.

Acetato. — Molto solubile. Cristallizza in aghetti trasparenti dalla soluzione concentrata a sciroppo.

Oleato. — La chinidina si comporta nell'acido oleico e nell'olio di oliva come fa la chinina.

Oxalato — Neutralizzando la chinidina coll'acido ossalico, se ne ha l'ossalato neutro,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O^2)\,C^2H^2O^4,H^2O,$$

che è in cristalli tragli quasi insolubili nell'acqua fredda, meglio nella bollente. Van Heyningen considera il sale descritto come un sesquisale acido corrispondente alla formula $C^{20}H^{24}Az^2O^2\,C^2H^2O^4\,H^2O$.

Picrato — Una soluzione di chinidina fatta nell'acido picrico bollente dipone nel raffreddare un composto resinoso, che si scioglie nell'alcole e da cui non può averne cristallizzato quando si fa evaporare.

Succinato. — Cristallizza in prismi di aspetto perlaceo.

Tannato — L'acido tannico produce un precipitato bianco nelle soluzioni acquose di chinidina.

Tartrato — È in cristalli perlacei, e si prepara neutralizzando una soluzione di chinidina coll'acido tartarico. Quando si combina l'alcaloide coll'acido racemico si hanno cristallizzati separatamente, scaldando, il destrotartrato ed il levotartrato di chinidina, come succede per la chinina.

Tartrato di chinidina e di potassa — Quando si fa sciogliere la chinidina nel bitartrato di potassa si ha per cristallizzazione il detto sale, che è solubile nell'acqua e nell'alcole.

Tartrato di chinidina e d'antimonio.

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2,\,C^4H^4(SbO)\,O^4 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4O^4)'' \\ C^{20}H^{24}Az^2O^2 \\ SbO\end{matrix}\right\}O^2.$$

— Stenhouse ottenne questo composto aggiungendo della chinidina in polvere od in eccesso ad una soluzione satura a freddo di tartaro emetico e scaldando fino all'ebollizione. L'alcaloide si scioglie rapidamente, e nel tempo medesimo si deposita dell'ossido d'antimonio. Filtrando a caldo cristallizza dal liquido il doppio tartarato. Si può anche preparare facendo bollire il tartrato di chinidina per alcune ore coll'ossido d'antimonio precipitato di fresco, indi filtrando e concentrando per evaporazione.

Nella prima maniera di preparazione, cioè tra l'emetico e la chinidina succede che si formano tartrato neutro di potassa, ossido d'antimonio e il doppio tartrato di cui si parla. È in lunghi aghi setacei, i quali, dopo che furono seccati nel vuoto, se tenguansi a 100, perdono $^1/_2$ ad 1 per 100 di acqua. Si sciolgono scarsamente nell'acqua fredda e facilmente nella calda e sono eziandio solubili nell'alcole bollente, dal quale cristallizzano.

CHINIDINA (ETILO-) (*chim. gen.*). — Stenhouse ottenne tale composto scaldando insieme l'iodure d'etile e la chinidina entro palloni sonnesse ad un refrigerante. La reazione succede lentamente, ed allorchè sia a termine si aggiunge acqua e si distilla per separare l'iodure d'etile eccedente. Si ripiglia il residuo coll'alcole diluito e se ne cristallizzare, nel liquido appaiono molti cristalli aciculari e setacei d'iodidrato di etilochinidina,

$$C^{20}H^{24}(C^2H^5)Az^2O^2,HI,$$

lievemente solubili nell'acqua e facilmente nell'alcole. Trattando l'iodidrato coll'ossido di argento e filtrando si ha una soluzione alcalina e di sapore amaro dell'idrato di ossido d'etilochinidina, il quale assorbe facilmente l'acido carbonico dall'aria, ma non cristallizza allorchè si evapora e che esposto coll'iodure d'etile forma di bel nuovo l'iodidrato descritto, ma non fissa altri atomi di etile sulla chinidina.

Allorchè poi si tratta l'iodidrato col cloruro d'argento si ha per doppia decomposizione il cloridrato di etilochinidina, il quale può combinarsi col cloruro di platino, formando un precipitato in forma polverosa e di colore giallo pallido, quasi insolubile nell'acqua fredda e nella calda ed alquanto solubile per ebollizione nell'acido cloridrico diluito.

Solfato di iodetilchinidina — Fu ottenuto da Herapath il quale lo preparò in quel modo con che si ottiene il composto corrispondente di etilchinina.

CHINIDINA (IODO-) (*chim. gen.*) — Herapath preparò il solfato di questa iodobase pigliando una soluzione di acqua di solfato di chinidina acido, e scaldandola tra 70 ed 80° con $^1/_4$ ed $^1/_2$ volume di alcole, indi aggiungendo un poco di tintura d'iodo si depongono per cristallizzazione de' lunghi prismi a quattro facce di un colore rosso granato. Detti prismi appaiono porporini vista per riflessione, di un rosso bruno per trasmissione, e polarizzano la luce come il solo corrispondente di chinina. Si sciolgono in 191 p. di alcole freddo ed in 31 p. di alcole bollente, d'onde l'acqua precipita il composto in forma di una polvere di un giallo di cannella bruno. Herapath analizzandolo ne trovò 32,76 di carbonio, 3,90 d'idrogeno, 4,44 di azoto, 6,34 di SO^3 e 39,73 d'iodio.

Si ottengono cristalli aventi un potere ottico diverso allorquando si aggiunge a goccia la tintura d'iodo in una soluzione concentrata di solfato acido di chinidina, mescolata con 30 a 40 volumi di alcole e scaldata a 70°.

CHINIDRONE o IDROCHINONE VERDE.

$$C^{20}H^{22}O^4 = C^6H^6O^2,C^6H^4O^2$$

(Staedeler, 1849) (*chim. gen.*). — L'idrochinone verde oggi da tutti e con maggior proprietà di vocabolo detto chinidrone può essere riguardato come una combinazione del chinone con l'idrochinone; giacchè quando si mescola una soluzione dell'uno con la soluzione dell'altro si formano tosto cristalli verdi di questa bellissima sostanza sottili e lunghissimi, più belli di quelli della morenade, che non possono essere assomigliati che alle ali degli scarafaggi dorati, o alle penne dei colibrì.

Il chinidrone si forma ancora ossidando incompletamente l'idrochinone, oppure incompletamente riducendo il chinone.

Per avere un prodotto che non basti nulla a desiderare, conviene unire, ad una soluzione concentrata di chinone, precisamente la metà della quantità di acido solforoso che occorrerebbe per la sua riduzione, oppure dividere la soluzione acquosa del chinone in due parti uguali: in una far passare quanto acido solforoso è necessario per trasformare il chinone in idrochinone: e poi riunire i due liquidi. — Può ottenersi un bel prodotto anche aggiungendo cloruro ferrico ad una soluzione acquosa d'idrochinone. Come pure si può profittare, per ottenere il chinidrone, della soluzione molto allungata di chinidrone, come sono i liquidi che dobbiamo nella preparazione del chinone.

I cristalli del chinidrone sono aghi lunghi, piani, di bel color verde con splendore metallico, che per trasparenza si hanno una certa grossezza passeggiano color rosso bruno. Ha sapore acetico, si scioglie poco nell'acqua fredda: nell'acqua calda si scioglie colorandola di rosso bruno, e col raffreddamento si depone quasi del tutto ad in cristalli, ancora l'alcole e l'etere di grado scioglendovisi assai facilmente. A temperatura non molto elevata si fonde e forma un liquido scolorito: può anche sublimarsi in parte producendo lamette verdi, ed in parte si scompone riproducendo del chinone.

Il chinidrone fatto bollire con acqua si scompone, il vapore acquoso trascina seco del chinone, mentre rimane del chinidrone decomposto ed una materia nera somigliante al catrame. Le sostanze ossidanti come ben si intende, lo convertono in chinone, le riduttrici (acido solforoso in ispecie) in chinidrone incolore. La soluzione acquosa di ammoniaca forma col chinidrone un liquido verde intenso che tosto diviene rosso bruno, e che per evaporazione lascia una materia amorfa, bruna. L'acetato di piombo non precipita la soluzione acquosa di chinidrone: ma nell'aggiunta dell'ammoniaca si forma un precipitato verde giallastro, che diviene bruno presto grigio sporco. Il nitrato di argento non precipita da sè solo il chinidrone sciolto nell'alcole: ma in concorso dell'ammoniaca rimane sopra l'uno e l'altro, e si depone argento ridotto.

Prodotti clorosostituiti del chinidrone (Stenhouse, 1840). — Questi prodotti clorati, che in confronto di quelli del chinone e dell'idrochinone non possono promettere che un interesse secondario si formano in modo consimile al chinidrone così per la riduzione incompleta dei composti clorati del chinone, e per la incompleta ossidazione dei composti clorati dell'idrochinone, oppure ancora per la combinazione dei diversi clorati dell'idrochinone con quelli del chinone (Wöhler).

Chinidrone bicloruro, o chinidrochinone bruno, $C^{12}H^{4}ClO^{4} + C^{12}H^{6}ClO^{4}$. — Si prepara facendo depurare una soluzione acquosa di idrochinone monocloruro con chinone monocloruro, oppure trattando l'idrochinone monocloruro con cloruro ferrico, oppure anche facendo agire l'acido cloridrico concentrato sul chinone. Si presenta dapprima sotto forma di gocce oleose, che poi si rappradenano in una massa cristallina verdastra. Cristallizza in prismi verdi con un po' bruno, entro tubo scaldato colla lampada si sublima in aghi bruni delicati, che colorano fortemente la pelle di porporino. Arrossa la lacca-mollà, precipita in bianco la soluzione alcoolica dell'acetato di piombo, ed è scolorato dall'acido solforoso.

Chinidrone tetracloruro, $C^{12}H^{4}ClO^{4} + C^{12}H^{2}ClO^{4}$. — Questo composto, se è anidro, ha color giallo, se è idrato ($C^{12}H^{4}ClO^{4} + 2H^{2}O$) ha color violetto. Per ottenerlo si affonde del cloruro ferrico in una soluzione acquosa calda di idrochinone bicloruro, fino a che il liquido è divenuto di un rosso bruno intenso. Non presto si separano mescolate col raffreddamento, prismi violetti, riuniti a gruppi di stelle, mentre se la soluzione è ben concentrata si formano aghi lunghi, lisci, di color verde metallico. — Lo stesso composto si ottiene per la diretta combinazione del chinone bicloruro con l'idrochinone bicloruro.

Il chinidrone tetracloruro idrato diventa anidro a 70° e perciò se la guaina a contatto dell'alcole, dell'etere e dell'acido solforico perde acqua e ammonistra solidi gialli a 140° diventa rosso, a 190° si fonde formando un liquido rosso, e poi si scinde in chinone bicloruro e idrochinone bicloruro (Stenhouse). È poco solubile nell'acqua fredda, può essere nell'acqua bollente, in cui soluzione si colorisce di verde con qualche indaco. Si discioglie nelle soluzioni alcaline e la soluzione verde che si forma, ed è alcali è la potassa diviene rossa, e non è più precipitata dall'acido cloridrico, se l'alcali è l'ammoniaca, con quell'acido precipita una sostanza di color rosso violaceo pallido. — Anche l'acido acetico concentrato e caldo discioglie il chinidrone tetracloruro.

Chinidrone nitrocloruro. — Dall'idrochinone triclorato per azione del nitrato di argento e del cloruro di ferro (ecc) si hanno aghi gialli come pure dal chinone triclorato mescolato con idrochinone triclorato, per mezzo dell'acido solforoso e del calore si ottiene una sostanza bruna di aspetto oleoso, mutabile in un liquido rosso bruno (Stenhouse) e l'uno come l'altro prodotto furono giudicati chinidroni nitrocloruro.

Chinidrone nitrocloruro. — Sembra che si formi mandando l'idrochinone tetracloruro con nitrato di argento e con cloruro ferrico (Stenhouse).

Chinidrone tetracloruotetranitrato,

$$C^{12}Cl^{4}OH^{4}\left\{\begin{matrix}O & O\\ OH & OH\end{matrix}\right\}(C^{12}Cl^{4}OH^{4})\ \text{Grabe, 1881}.$$

— Si produce questo per l'azione dell'acido solforoso sull'acido cloranilico, allorquando si trattava di

mediano a sufficenza o si adopera poco acido solforoso. Esso forma aghi sottili, di color nero; gli acidi lo convertono in acido cincomeronico. L'acido solforoso invece lo trasforma in acido cincotinomeronico.

CHININA $C^{40}H^{12}Az^2O^2$ (chim. gen.). — È la regina di cinchona dei vecchi chimici.

Alcaloide che è il più importante fra quelli che si riscontrano nella corteccia della chinachina, e che fu estratto per la prima volta, sebbene in stato impuro, da Gomez di Lisbona e da Pfaff nel 1811. Pelletier e Caventou nel 1820 giunsero a separarlo sicuramente dagli altri principii immediati della china, e ne riconobbero le principali proprietà, e Liebig nel 1838 ne stabilì la vera composizione.

A seconda delle varie qualità di china varia considerevolmente la proporzione di questo alcaloide che vi si riscontra, la china calisaya ne è la più ricca, dacchè ne contiene 2 1 per 100, la pitaya ne contiene 1 68, la cuscuscho contiene 1 1, e tali varietà appartengono alle chine gialle ed arancio. La china grigia ne sono assai più povere, perchè non ne forniscono che da 0,3 a 0,56 per 100, come la giunsero le lame ecc. Mac-Ivor osservò che le corteccie coperte di lichene durante la vegetazione influiscono sulla proporzione maggiore di alcaloide, e tale osservazione fu confermata da De Vry, il quale potè estrarre da una corteccia giovane, coperta di lichen, fino a 8,4 per 100 di alcaloide.

Per estrarre gli alcaloidi dalle chine diverse, e principalmente la china e la cincomina, si procede in generale con un trattamento della corteccia per mezzo di un acido diluito o coll'aggiunta di un alcali, calce o carbonato di soda, ad liquido acido, affine di precipitarne gli alcaloidi disciolti. Si riprende il precipitato con alcole più o meno concentrato secondo che si abbonda in cincomina o in chinina, e si fanno cristallizzare gli alcaloidi ridisciolti. Ma intorno all'estrazione della chinina e della cincomina, crediamo opportuno di trattarne a parte, dacchè è un argomento che appartiene specialmente alla chimica industriale, per il grande numero che si fa di tali di chinina ad uso medico, e per l'importanza che acquistano questi di cincomina per fabbricare materie colorenti (vedi Cinchonin [illegible] chinoline), non trascurando ora di riferire i prodotti del fusione per avere la chinina purissima. Fa maggiore il solfato dell'alcaloide, e con la soda si cambia dell'ammoniaca, e precipitarlo. Poscia lava con acqua lungamente, finchè il lavacro non dia più reazione col cloruro di bario, non gettando le acque di lavatura, perchè contengono una certa proporzione di chinina che vi si discioglie. Se il lavacro non fu prolungato a dovere, la chinina non riesce purissima.

La chinina quando la precipitata col mezzo di un alcali dalle soluzioni dei suoi sali ha l'aspetto di una materia bianca e amorfa, porosa e friabile quando è secca, aggiustosa allorchè si scalda. Trattata fusa nel vuoto, e scaldandola per lungo tempo a 120°, perde acqua se è idratata, e assume forma di una massa bianca ed opaca, a superficie cristallina, e con frattura raggiata e concentrica, diventa fortemente elettronegativa allorchè si strofina, e scaldandola a temperatura convenente si strugge in liquido trasparente.

Precipitata dal cloridrato col mezzo dell'ammoniaca è amorfa, ma col tempo, e specialmente se vi ha ammoniaca libera, diventa di apparenza cristallina e si converte in idrato.

Dalle soluzioni di varie chinine, quando è amorfa, ne furono dedotte varie formole, secondo Dumas, $C^{40}H^{12}Az^2O^2$, secondo Regnault, $C^{40}H^{12}Az^2O^4$, e secondo Laurent $C^{40}H^{12}Az^2O^6$, ma la formola $C^{40}H^{12}Az^2O^2$ dedotta da Liebig fu accolta generalmente, siccome quella che meglio corrisponde alle analisi più esatte.

La chinina è un corpo inalterabile all'aria, ma dura e di sapore fortemente amaro. Esposta al calore si fonde a 170° 5 (Hesse). Soubeiran ne determinò la solubilità nell'acqua, e trovò che 1 gr. di chinina ha bisogno di 1667 c. c. di acqua a 20° e di 902 a 100° per disciogliersi, ed 1 gr. del tridrato della stessa ha bisogno di 1428 c. c. a 20° e di 773 a 100°. Gli alcali ne diminuiscono la solubilità, e la soda anche più che la potassa, tanto che una lettiva che contenga $\frac{1}{10}$ di soda non ne discioglie punto.

La soluzione acquosa fa ritornare l'azzurro alla carta arrossata di tornasole.

La chinina è sommamente solubile nell'alcole, solubile anche nell'etere se lo questo nella proporzione del proprio volume a + 10°, come fu osservato da Henry, e più che non sia la cincomina. Si scioglie eziandio nel cloroformio, negli olii volatili e negli olii fissi, solubile, secondo Calvert, in 2,146 parti di acqua di calce.

Le soluzioni alcoliche devia a sinistra il piano di polarizzazione della luce $[\alpha]_r = -141°,33$ a 15° pel raggio rosso, $-121°,5$ a 22°,5, $-129°,56$ a 16° in generale scaldando le soluzioni se ne diminuisce il potere rotatorio, aggiungendo un acido se è acetacido, coll'ammoniaca è ritornato alla condizione primitiva. Allorquando se ne lascia ad evaporare spontaneo una soluzione nell'alcole assoluto, se ne ha un residuo resinoso infrangibile di alcuni aghetti, la soluzione riesce non fornisce che un residuo di tutta apparenza resinosa.

La chinina si ha combinata coll'acqua in due proporzioni diverse, in una con 2 atomi di acqua, ed in altro con 3 atomi.

Il *tridrato* $C^{40}H^{12}Az^2O^2,3HO$, è quello che comunemente si forma allorquando l'alcaloide è precipitato da una soluzione de' suoi sali col mezzo di un alcali; in tali condizioni è cristallino, come mostra

di cristallizzazione. Può averli cristallino se aggiungesi ammoniaca in eccesso ad una soluzione diluita di solfato, e si abbandona la mescolanza a sè per qualche tempo. Appaiono alla superficie aghetti setosi, i quali quando siano finalmente acquistano l'apparenza di una polvere amorfa non atta a cristallizzare allorchè si scioglie nell'alcole. Col riscaldare a l'ammoniaca in eccesso l'intero precipitato di chinina nel cristallizzare diviene cristallino ed esaminandolo colla lente, si vede che i cristalli sono prismi quadrati, terminati da piramidi. Scaldando il monidrato si fonde a 57°, a 120° perde l'acqua di cristallizzazione.

Il *monidrato*, $C^{20}H^{12}Az^{2}O^{2},H^{2}O$, si forma cristallizzato allorchè si lascia stare la chinina precipitata di recente e ben lavata a immedesimarsi di frequente. Così operando si ottiene con lentezza in cristalli del monidrato, i quali sono solubili nell'alcole caldo, d'onde cercata strano per raffreddamento. Per seccarne tutta l'acqua combinata, fa d'uopo scaldarli a 130°. Van Heevengen suppone che esistano un numero particolare della chinina e la chinina *g* chinina. È meno solubile nell'alcole che la chinina comune, e da quanto affermò, combinandosi coll'acido solforico darebbe origine ad un solfato neutro, diverso dal solfato comune di chinina. De Vry pose in dubbio tale asserzione.

Allorquando si scalda la chinina a calor forte ed in contatto dell'aria, comincia ad imbrunire, indi si accende, si infiamma, svolge un odore aromatico particolare e lascia un carbone copioso e facilmente combustibile. La soluzione acida, esposta alla luce, si imbrana. Sottoponendo all'azione della corrente elettrica una soluzione di solfato neutro di chinina, la corrente passa con somma difficoltà, ma allorquando il solfato è acido, la corrente passa con agevolezza, e nel compartimento positivo si fa palese una colorazione rossa, che a poco a poco diventa intensissima, mentre si svolge una mescolanza gassosa, formata di ossigeno, d'acido carbonico e d'ossido di carbonio (Georgiewitz). Scaldando con acqua la chinina tra 240 e 250° in cannello sigillato a lampada, si ingenera della chininina.

Trattando una soluzione di solfato di chinina con nitrato di potassa si svolge dell'azoto, e l'alcaloide è trasformato in cinchonina. Sciogliendo la chinina nell'acido nitrico concentrato, il liquido è scolorito a freddo, ma scaldando succede colorimento, senza che si formi dell'acido picrico. Sciolta la chinina nell'acido solforico monoidrato è incolora a freddo, e scaldando diviene di un giallo bruno, con acido solforico fumante diviene di un giallo verde, con formazione di acido chininosolforico. I sali di chinina scaldati da soli, o con acido solforico ed acqua, sono convertiti in sali di chininina.

Quando la chinina fu sciolta nell'acido solforico monoidrato e si aggiunga del bicromato di potassa, si ha un colorimento verde scuro. Col permanganato di potassa a freddo, e più compiutamente a temperatura di ebollizione, si producono carbonato e nitrato di potassa ed un acido peculiare (Lloyd e Gerhardt). Circa l'azione del permanganato sulla chinina, Kerner fece ultimamente alcune importanti osservazioni, vale, cioè che valendosi di una metà parte di permanganato per 1 parte di chinina, si formarono ammoniaca, acido carbonico e materie gumiche, mentre una parte dell'alcaloide rimase inalterata ed altra parte si trasformò in un nuovo composto, la *dudrocinchonina*, che è poco noto.

Allorquando si abbia una soluzione di chinina nell'acido solforico e le si aggiunga del perossido di piombo, si manifesta un colorimento grigio bruno. Se la soluzione del solfato di chinina è fatta bollire col perossido di piombo, e si aggiunga gradatamente a goccie dell'acido solforico diluito, si forma una sostanza rossa detta *chinetina*, la quale è solubile in parte nell'acqua.

Allorchè si immerge della mica nell'acido solforico diluito in cui sia della chinina, questa fissa un atomo di acqua e si converte in idrochinina

$C^{20}H^{12}Az^{2}O^{2}$ (Schützenberger).

La chinina in contatto del vapore d'iodio assume un colorimento giallo sporco. Triturata coll'iodio in cristalli forma un composto durevole, identico col precipitato che produce nei sali degli alcaloidi una soluzione d'iodio nell'iodure di potassio. Se unitamente alla chinina ed all'iodio si dà l'acido solforico, si ingenera solfato di idrochinina. Scaldando l'alcaloide, od il suo solfato, con quantità uguale di acido iodico, succede sviluppo di gas con esplosione. L'acido periodico in soluzione acquosa è decomposto dalla chinina e si fa libero dell'iodio.

Una corrente di cloro secco condotta sull'alcaloide ne sprigiona del gas in gran copia. André avrebbe osservato che in pochi secondi pigliò un colore rosso di carmino e divenne solubile nell'acqua. ma Pelouze afferma che assume una tinta verdiccia, e che posta nell'acqua fredda o bollente non lascia disciogliere che una tenue quantità di una sostanza avente reazione acida, mentre il residuo somiglia, per le proprietà, al prodotto che si forma tra il cloro e la chinina stemperata nell'acqua. André e Pelouze affermano che il cloro fa volgere al rosso l'alcaloide stemperato nell'acqua. Stando a Lepage, una soluzione di chinina in 400 parti d'acqua acidulata coll'acido solforico non è colorata o intorbidata dal passaggio del cloro per uno spazio di 10 minuti.

Allorquando si aggiunga dell'acqua di cloro e poi qualche goccia di ammoniaca alla soluzione di un sale di chinina, si forma un precipitato verde, il quale si discioglie, aggiungendo altra ammoniaca, con

un colorimento verde smeraldo delicato. Se neutralizzasi con ammoniaca il liquido, passa all'azzurro, indi aggiungendo nuova acido si converte in viola, ed in rosso ardente; alcalizzando col ammoniaca ritorna il verde di prima (André). Così operando, ed in ispecie con una soluzione eterea di chinina si possono scoprire tenui tracce dell'alcaloide, tuttavolta è da notare che la chinidina dà pure origine alle indicate reazioni. Gli alcali fissi non fanno nascere il color verde come l'ammoniaca, il quale neppure si manifesta se l'azione dell'acqua di cloro fu troppo prolungata, nè con qualsivoglia proporzione di ammoniaca o di acqua di cloro, dacchè, se questa scarseggia, l'ammoniaca induce un precipitato bianco verdiccio, e se sovrabbonda la tinta è gialla (Brandes). Talvolta con proporzioni non convenienti dei due reattivi si ha colorimento verde rossigno ed anche bruno. Quando 1 parte di solfato di chinina è disciolta in 230 parti di acqua di cloro e vi si mescolano 29 parti di ammoniaca liquida, si ingenera un precipitato verde del peso di un terzo circa del solfato di chinina adoperato, e il liquido rimane di un color verde cupo. Il precipitato sarebbe una nuova sostanza, la *dolomochina* di Brandes e Lieber, la quale è insolubile nell'acqua e nell'etere, solubile in verde nell'alcool, in bruno negli acidi diluti, e onde gli alcali la riprecipitano colla tinta primiera. L'etere non estrae la sostanza di colore smeraldo che rimane nel liquido, e neppure può esserne separata con altri mezzi, ma evaporando e ripigliando coll'alcool si scioglie una sostanza rossa detta *rosochina*, mentre rimane una sostanza bruna, detta *melanochina*, insolubile nell'acqua e nell'alcool.

Se prendasi una soluzione concentrata di cloro nell'acqua, priva interamente di acido cloridrico, e si versa in una soluzione pure concentrata di solfato di chinina tanto da renderla alcun poco gelatinosa, ed in appresso si aggiunga del ferrocianuro di potassio in polvere fina, finchè pigli un colore di rosa chiaro, il colorimento in breve si fa rosso cupo, in ispecie sovraggiungendo un capo maggiore di ferrocianuro. La formazione del rosso non deriva da un composto cianico, poichè si ottiene allo stesso effetto coll'acqua di calce e di barita, col borato e col fosfato di soda (Wagner).

Il liquido rosso ingenerato nel modo sovra detto si conserva inalterato per alcune ore, poscia, ed in particolare alla luce diretta, si converte al verde.

Per riuscire con sicurezza in questa reazione ed incontrare minime quantità di chinina, Arturo Petit consiglia di operare nel modo seguente. Si fa cadere una goccia del liquido chinico sul fondo di una capsula piatta di porcellana e gli si aggiunge una goccia di acido solforico al decimo di dilazione e poscia una goccia di ipoclorito di calce della farmacia. Si fa stendere la mescolanza liquida nel piano della porcellana e si stilla nel mezzo una goccioli di soluzione saturata di prussiato giallo di potassa, mentre dall'orlo del liquido si versa una goccia d'ammoniaca. Questa nell'atto di mescolarsi col liquido sommerso tosto si colorisce di verde, indi procedendo verso il centro, quando incontra il prussiato v'induce un colorimento o rosso o porporino.

La chinina scaldata con bacino di potassa concentrata svolge dell'idrogeno mentre distilla della chinolina, nel residuo si riscontra del formiato di potassa.

Coll'ioduro di metile e coll'ioduro di etile la chinina dà origine a cloruri di metilochinina e di etilochinina, coi cloruri di acetile e di benzoile ingenera i cloruri di acetilochinina e di benzoilochinina.

Sali di chinina. — La chinina è una base forte abbastanza per neutralizzare compiutamente gli acidi con cui forma dei sali monoacidi e dei sali biacidi, i gli uni e gli altri, per la maggior parte, sono meno solubili nell'acqua e più facilmente cristallizzabili dei sali corrispondenti di cinconina. Posseggono sapore di forte amarezza, e di frequente hanno aspetto perlaceo e lustro della seta. Sono precipitati dagli alcali, dai loro carbonati e bicarbonati, nonchè dall'ammoniaca e suo carbonato e dagli idrati di calcio e magnesia, il precipitato risultante è il triidrato di chinina coll'apparenza di fiocchi bianchi. Quello che viene prodotto per opera della potassa o suo carbonato e dell'ammoniaca è polverosa amorfo, non solubile che in grande eccedenza de' alcali, tuttavia il solfato forma un precipitato solubile facilmente in un eccedenza di ammoniaca (Planta). L'acqua di calce, quando è aggiunta in eccedenza, ridisciolge il precipitato che forma in sulle prime nei sali di chinina. Schwabe osservò che il cloruro di potassio si colora in rosso carminio.

I sali acidi di chinina formano soluzioni di grande fluorescenza.

Solfati di chinina. — Se ne conoscono due, i *solfato neutro* ed il *solfato acido*.

Il *solfato neutro*, detto comunemente sia impropriamente solfato basico di chinina, si forma allorquando si neutralizza la chinina con acido solforico diluito, l'aggiunta di qualche goccioli di alcali ne determina rapidamente la cristallizzazione. Si depone in forma di pagliuole o di aghetti sottili, lunghi, lucenti, flessibili e di splendore perlaceo. I cristalli sono monoclini e manifestano la combinazione

$$oP \infty P \infty \; | \infty P \infty$$

Angolo oP ($\infty P \infty$) 95°50', $\infty P \infty$ ($\infty P \infty$) 90°.

Spesso volte i cristalli appaiono emiedrici. La sfaldatura è manifestamente parallela alle oP e ∞P.

Questo sale è tanto leggiero quanto la magnesia; possiede sapore amaro, e sfiorisce rapidamente allorchè venga esposto all'aria.

Quando lo posto a seccare all'aria libera fra 8° e 15°, ovvero al disopra dell'acido solforico diluito con 2,2 a 3,5 in volume di acqua, prendendo una composizione corrispondente a

$$(C^{40}H^{12}Az^2O^4)^2\,H^2SO^4,+15H^2O,$$

esposto a temperatura di 120° perde il totale dell'acqua di cristallizzazione, e se in allora si trasporta nell'aria umida ne riassorbe rapidamente da 4,7 a 5,1 per 100 corrispondenti a 4 atomi.

Nello sfiorire all'aria, quando è compiutamente idratato ne perde 11 75 per 100, cioè 11 atomi all'incirca, fin lo stesso allorchè si faccia seccare mid'acido solforico monidrato. Jobst ed Hesse osservarono che quando si fa sciogliere una parte del sale seccato all'aria in 40 parti di alcole di 85°,2 centesimali, esso per evaporazione cristallizza in aghetti bianchi che contengono 4 atomi di acqua.

Guibourt trovò nel solfato neutro di chinina del commercio, quand'anche appena sfiorito a mezzo, 15,6 per 100 di acqua, Hilos e Comaille vi riscontrarono quantità variabili di acqua combinata, da 5,1 a 13 3 per 100.

Il solfato neutro di chinina anidro, secondo Jobst ed Hesse, si scioglie in 793 parti di acqua a 6° ed in 788 parti a 9° 5.

Henry e Guibourt trovarono che 1 parte (non sappiamo se di sale cristallizzato o secco) ha d'uopo di 265 parti d'acqua fredda per discioglierla, e di 24 parti di acqua bollente. Stande ed Howard, 1 parte si scioglie in 335 di acqua fredda ed in 30,5 di bollente, ad Abl in 720 parti a 18°,75, a Pelp, in 740 parti a 13° e in 30 a 100°, a Heyenagre Cap e Garot, in 740 parti a 10°, a Kerner (pel solfato commerciale), in 738 a 12° e 770 a 15°. La soluzione acquosa comunque ottenuta, fa volgere all'azzurro la carta di tornasole arrossata. La solubilità è resa anche minore quando si adoperi acqua saturata a freddo col solfato di soda, e quasi impedita dalla soluzione acquosa di tartarato sodico potassico, laddove, aggiungendovi ammoniaca, appena si fa un leve torbido ed appena si ha colorazione coll'acqua di cloro e l'ammoniaca. Anche il solfato di magnesia ne diminuisce la solubilità, la quale, per lo contrario, è accresciuta dal sale ammoniaco, dal nitro e dal sale di potassa.

La solubilità del solfato di chinina nell'alcole è indicata variamente da diversi chimici, da Jobst ed Hesse, per la parte del sale anidro in 100 a 110 parti di alcole di 80°,2 c., e se l'alcole è più concentrato soffre alterazione dal sale disciolto, da Henry e Guibourt, pel sale cristallizzato, in 7,5 parti di alcole di 90° c. e bollente, d'onde si depone quasi del tutto nel raffreddare, da Heap in 60 parti di alcole a freddo e di 85° c., da Henry in 60 parti di alcole freddo, da Cap e Garot, in 40 parti.

La glicerina lo discioglie più facilmente dell'alcole, poichè ne bastano 40 parti per 1 di solfato. È solubile copiosamente nel cloroformio a meglio ne grassi.

Quando è in soluzione acquosa macerata coll'acido cloridrico non fortemente a smutta la luce polarizzata e la deviazione pel colore di transizione è [α] = 255,6 rispetto al solfato anidro, e 210 87 pel solfato con 15,72 per 100 di acqua. La stessa soluzione possiede un potere di fluorescenza all'azzurro. Quando sia scaldata diventa luminosa a 100°, e tale fluorescenza è indotta eziandio dalla cristallizzazione, con che diventa ancora carica di elettricità negativa tanto da manifestarla sensibilmente all'elettroscopio. Scaldandolo si fonde facilmente a forma un liquido che somiglia alla cera liquefatta, e può alla temperatura diversa di un bel rosso, poco bruna e si carbonizza.

Il *solfato acido*, $C^{40}H^{12}Az^2O^4,H^2SO^4\,15H^2O$, è detto impropriamente solfato neutro. Differisce dal solfato precedente per la sua maggiore solubilità nell'acqua, e pigliando nascimento allorquando si fa cristallizzare il sale neutro da una soluzione contenente acido solforico in eccedenza. Si depone per lo più per via di raffreddamento in aghetti prismatici, ma talvolta in cristalli più grossi se concentra la soluzione nella stufa, e in allora si depone in prismi rettangolari, terminati da una troncatura, ovvero da 2, 3 o 4 faccette, nascenti comunque dalle facce del prisma. È solubile in 11 parti di acqua a 13° ed in 8 parti a 22°. Scaldandolo si fonde a 100° nella propria acqua di cristallizzazione. È solubile tanto nell'alcole acquoso quanto nel assoluto, e più a caldo che a freddo. I cristalli che si depongono dall'alcole assoluto, quando si espongono all'aria sfiorescono rapidamente cadendo in polvere.

Si ha un *solfato di chinina e di ferro*, che si forma mescolando del solfato di chinina col solfato ferroso. Lasciando la soluzione per alcuni mesi in bicchiere a piede appena coperto si depongono dei piccoli ottaedri regolarmente ed incolori, contenenti acido solforico, chinina e ferro al massimo di moltiplicazione.

Solfito di chinina. — Quando si espone la chinina secca ad una corrente di anidride solforosa, avviene assorbimento del gas con sviluppo di calorico e si forma un sale anidro.

Pavesi preparò il solfito per via umida, con 25 gr. di chinina polverizzata, cui aggiunse soluzione acquosa di acido solforoso, operando a freddo il più possibile, e finchè l'acalonde sia discolto e con reazione acidula. Fece poi digerire a 50° c. con carbone animale, filtrò il liquido caldo, e svaporò a blando calore, e meglio nel vuoto.

Ha colore bianco pagliarino, difficilmente cristallizza, visto con lente è in cristalli lucenti, minuzio-

aceti, ha sapore amaro, odore alquanto di acido solforoso; si scioglie nell'acqua e nell'alcole, cogli acidi depone l'alcaloide inalterato, a 100° non si decompone.

Ipoarsenito di chinina. — Si prepara precipitando una soluzione satura e bollente di bisolfato di chinina con altra di ipoarsenito di barita aggiunta in lieve eccesso, indi filtrando la soluzione calda; lasciandola raffreddare il sale cristallizza e può essere lavato con acqua fredda, nella quale è poco solubile.

Pentaiodato di chinina. — Gli acidi iodici si combinano colla chinina e formano dei sali cristallizzabili in aghetti setacei. Il pentaiodato, quando si prepara direttamente coll'acido e l'alcaloide, nell'evaporarlo soggiace a decomposizione parziale, in cui sembra che la chinina sia alterata.

Nitrato di chinina, $C^{20}H^{12}Az^2O^2.HAzO^3+H^2O$. — Si prepara precipitando il solfato di chinina col nitrato di barita, nel liquido rimane il nitrato di chinina, il quale per evaporazione spontanea, si depone in grandi prismi romboidi od incolori, mostrando 4,2 per 100 di acqua, che perde a 100°.

Allorquando si scioglie la chinina nell'acido nitrico debole e si concentra, si depongono goccioline oleose, che poco si mescolano coll'aspetto di cera. Lasciate nell'acqua, dopo un dato tempo, si trasformano in grandi rombici obliqui. Stando a Van Heymegen, ad avere detti cristalli occorre che l'acido nitrico eccessivo sia stato evaporato, ed il residuo ridisciolto nell'acqua.

Una soluzione alcoolica di chinina trattata con nitrato d'argento fornisce un precipitato cristallino solubile nell'acqua bollente. Quando si pone la soluzione a raffreddare, si raggruppa in massa simile a gomma rosa, poscia dopo tempo, si trasforma in cristalli incolori, formati da un nitrato chinico-argentico $C^{20}H^{12}Az^2O^2,Ag.AzO^3$, solubile in 300 p. di acqua fredda.

Carbonato di chinina, $C^{20}H^{12}Az^2O^2,H^2CO^3,H^2O$. — Non si ottiene per doppia decomposizione di un carbonato alcalino con un sale di chinina, ma si prepara stemperando in molt'acqua l'alcaloide precipitato di recente dal solfato col mezzo dell'ammoniaca, e facendovi gorgogliare una corrente di gas acido carbonico, finchè la chinina sia disciolta. Il liquido, sebbene saturo di acido carbonico, possiede reazione alcalina, esposto all'aria depone a poco a poco aghetti trasparenti di carbonato, che vanno crescendo per qualche ora, indi si depone dell'alcaloide libero. I cristalli del carbonato alterandosi rapidamente all'aria, sono solubili nell'alcole ed insolubili nell'etere. Scaldandoli a 110° si decompongono sviluppando dell'acido carbonico e lasciando a residuo della chinina libera.

Cloruro di chinina. — Si ha un cloruro neutro ed un cloruro acido. Il *cloruro neutro*,

$$2C^{20}H^{12}Az^2O^2,HCl+3H^2O,$$

o $C^{20}H^{12}Az^2O^2,HCl+2H^2O$ (Henzel) si ottiene facilmente sciogliendo la chinina nell'acido cloridrico diluito, caldo ed in lieve eccedenza, nel raffreddare il sale si depone in lunghe fibre setacee che sono prismi obliqui, inalterabili all'aria. Si può eziandio preparare per via di doppia decomposizione, col mezzo del solfato di chinina e del cloruro di bario, e Winckler preferisce questo metodo perchè col processo precedente il sale tende a diventare resinoso per opera dell'acido cloridrico eccedente. Scaldandolo a 140° perde 7,105 per 100 dell'acqua di cristallizzazione. Si scioglie in 30,4 p. di acqua, a 10° c., computando il peso del cloruro come fosse anidro.

Il *cloruro acido* o *bicloruro di chinina* si forma allorchè si scioglie la chinina in un grande eccesso di acido cloridrico, si depone cristallizzato, ma ridisciogliendolo nell'acqua e concentrando, esso ricristallizza per la maggior parte, in istato di cloruro neutro.

Il cloruro neutro, trattato con cloruri di zinco e di rame, ingenera dei precipitati gialli di *cloruroxinato* e *cloruroxinato di chinina*.

Cloroplatinato di chinina,

$$C^{20}H^{12}Az^2O^2,2HCl,PtCl^4,H^2O.$$

Si forma quando si aggiunge del cloruro platinico ad una soluzione di chinina in un lieve eccesso d'acido cloridrico. Dapprima si produce un precipitato bianco gelatinoso e fioccoso, il quale per via d'agitazione passa allo stato cristallino, si raccoglie al fondo e si attacca alle pareti del vaso. Scaldandolo a 100° non perde acqua, ma lo sprigiona allorchè la temperatura è a 140°.

Cloromercurato di chinina,

$$C^{20}H^{12}Az^2O^2,2HCl,HgCl^2.$$

Si ha un precipitato granoso e cristallino quando si sciolgono parti uguali di chinina e di bicloruro di mercurio nell'alcole concentrato, e aggiunge un poco d'acido cloridrico alla soluzione della chinina e indi si fa mescolanza dei due liquidi. Tale precipitato si fa immediatamente se adoprasi dell'alcole debole in vece del concentrato, ma in tal caso è meno cristallino. È pochissimo solubile nell'acqua, nell'alcole a freddo e nell'etere.

Cloruroxinato di cloruroxinchinina,

$$2(C^{20}H^{12}Az^2O^2).ZnCl^2.4HCl+2H^2O.$$

Si scioglie la chinina nell'alcole e le si aggiunge del cloruro di zinco, ne precipita il cloruroxinato di zinco. Si aggiunge poi acido cloridrico finchè il precipitato sia ridisciolto, si scalda per un certo tempo e si filtra la soluzione bollente. Essa nel raffreddare depone il composto a forma di prismetti schiacciati.

Si ha pure un cloruroxinato acido di cloruroxinchinina,

$$2(C^{20}H^{12}Az^2O^2),ZnCl^2,6HCl,3H^2O,$$

il quale si forma sciogliendo il composto precedente nell'acido cloridrico diluito, ovvero trattando col cloruro di zinco una soluzione alcoolica bollente ed acidulata di cloridrato di chinina. Cristallizza in aghetti setosi, molto in poliedri, ed è solubile discretamente nell'acqua e nell'alcole.

Iodidrato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,HI$. — Si prepara o per la soluzione diretta dell'alcaloide nell'acido, ovvero per doppia decomposizione. È in cristalli delicati uniti a gruppi, che sono prismi di un colore giallo cedrino. Allorquando si abbia una soluzione di solfato di chinina nell'acqua bollente e vi si mescoli una quantità equivalente d'ioduro di potassio, non si hanno per raffreddamento che cristalli di solfato di chinina, ma allorchè si sciolgono a caldo nell'acqua 240 parti di cloridrato di chinina con 480 d'ioduro di potassio, si depone per raffreddamento una materia somigliante per l'aspetto alla trementina. L'ioduro di potassio usando a Pisani, aggiunto all'acetato od al cloridrato di chinina, ne fa precipitare una polvere bianca e pesante, la quale si raccoglie in goccioli. L'iodidrato di chinina scaldato a bagno marie si fonde come una resina. È solubile nell'acqua poi facilmente che i solfati ed in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere.

Se ne ha un biiodidrato $C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HI,5H^2O$, che si forma da una soluzione contenente l'acido iodidrico in eccesso. È in larghe lamine od in bei prismi di un bel giallo, che perdono parte della loro acqua tra 30 e 40° e totalmente a 120°, e che riposti nell'aria umida ne riassorbono 2 atomi. Posseggono forte reazione acida.

Rabuse osservò che mescolando del biiodidrato di chinina con una soluzione d'ioduro di potassio si ottiene una polvere rossa, contenente 50 per 100 di chinina, 30 d'acido iodidrico e 20 d'iodio, risultante da una mescolanza d'iodidrato di chinina e d'iodochinina. Reimer avendo sciolto tal polvere nell'alcole e evaporatane la soluzione, n'ebbe dei cristalli a quattro faccie e trasparenti, i quali posti all'aria si efflorescono e divengono di un rosso bruno.

Fluoridrato di chinina. — Elderhost, avendo fatto sciogliere la chinina, precipitata di recente, nell'acido fluoridrico, n'ebbe il fluoridrato che non cristallizzò se non dopo lungo tempo. Concentrandone la soluzione quasi a secco, si concretò in una massa di aghetti concentrici, rapidamente deliquescenti all'aria e solubilissimi nell'alcole.

Cianidrato di chinina. — Triturando od agitando la chinina con una soluzione acquosa d'acido cianidrico se ne ha un liquido di color giallo.

Cianoplatinato di chinina. — Allorquando si tratti una soluzione di solfato di chinina col platinocianuro di potassio si ingenera il composto

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCy,PtCy^2,H^2O;$$

col platinocianuro di potassio si ha il composto

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCy,PtCy^2.$$

Schwarzenberk, trattando col platinocianuro di potassio una soluzione di chinina nell'acido acetico acquoso, ne ottenne un precipitato bianco, che parzialmente si trasformò in aghetti col tempo ed avente la formula $3(C^{20}H^{24}Az^2O^2)\ 2HCy\ PtCy^2$. Aggiungendo il detto platinocianuro ad una soluzione di chinina fatta nell'acido solforico, e questo in quantità eccedente, n'ebbe un precipitato bianco e caseoso, il quale si trasformò in cristalli tabulari aventi la composizione $C^{20}H^{24}Az^2O^2\ 2HCy,PtCy^2,\ H^2O$ ed in gruppi verrucosi di aghetti non diversi per la formola dal composto precedente tranne del contenere un atomo intero di acqua: si formò eziandio un sale di aspetto resinoso, che possedeva la composizione del precedente.

Perioduro d'idroclorociodrato di chinina. — La chinina in combinazione coll'acido iodidrico non forma composto definito, fissando dell'iodio allorchè si tratta con tintura alcoolica d'iodio, ma facendo una mescolanza diretta dell'alcaloide con 3 molecole di acido cloridrico e 3 d'ioduro di potassio, si ha un prodotto la cui formola, determinata col mezzo di parecchie analisi, corrisponde a

$$4(C^{20}H^{24}Az^2O^2),3HCl,3HI,I^6$$

Cristallizza in lamnette od in prismi brunì.

Ferricianidrato di chinina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^3Fe^{vi}Cy^{12}),2H^2O.$$

Si forma precipitando con una soluzione acquosa concentrata di ferricianuro di potassio altra soluzione pure acquosa e concentrata di cloridrato di chinina con lieve eccedenza d'acido cloridrico. È in lamine cristalline di un giallo d'oro, le quali, seccate che sono, rassomigliano all'oro musivo. Non perdono acqua a 100°, si sciolgono facilmente nell'acqua, e quando se ne evapora la soluzione depongono una polvere azzurra.

Si ha pure il *ferrocianidrato*,

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^4FeCy^6,2H^2O,$$

in forma di un precipitato cristallino giallo arancio, che si depone mescendo soluzioni alcoliche di chinina e di acido ferrocianidrico.

Solfocianidrato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2\ 2HCyS$. — Si ottiene precipitando una soluzione di solfato di chinina col solfocianato di potassio, ed è in cristalli di un bel giallo cedrino chiaro, appartenenti al sistema monoclino. Trattando la chinina coll'acido solfocianidrico se ne hanno due sali che cristallizzano promiscuamente, uno bianco e l'altro giallo e resinoso. Precipitando il solfocianidrato di chinina col bicloruro di mercurio si ha il composto

$$3(C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCyS),4HgCl^2;$$

precipitandolo col cianuro di mercurio si ha un altro composto $2(C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCyS),HgCy^2$.

Perclorato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,HClO^4,7H^2O$ — Se precipita col percloruro di barite il solfato di chinina, si filtra il liquido e si evapora, finchè si depongono gocciolone oleose e granegnole, in allora si scalda bisandamente e le gocciolone si disciolgono, indi per raffreddamento il sale si depone cristallizzato. Concentrando l'acque madre se ne ha una nuova quantità del perclorato in forma oleosa, che si rende toccandolo con un cristallo. Forma dei prismi stretti, poco regolari e brevemente diaspri, ed in soluzione formano pure un dicroismo manifesto dall'azzurro al giallo (Bardeker).

Stando ad Aubert il perclorato di chinina è in ottaedri rombici troncati con solcatura parallela alla faccia terminale. P P della base = 109°,44 macrodiagonale = 80°30' brachidiagonale 107°31'. I cristalli del perclorato si fondono a 45° ed anche a temperatura ordinaria, allorquando sono tenuti al disopra dell'acido solforico sotto una campana, formano una massa liquida molto densa.

I cristalli scaldati con acqua si fondono e si disciolgono a poco a poco. Sono solubilissimi nell'alcool. Quando furono fusi a secco, cioè a 45°, nel raffreddare si raggiunge in massa fragile e limpida, scaldandoli di più perdono 14,3 di acqua per cento a 110°, nebbioline a 150°, si solidificano di nuovo a 160°, avendo perduto 18,63 per cento di acqua, ed allora scoppiano con violenza e fiamma.

Lo stesso sale, in soluzione acquosa di una certa concentrazione, depone tavole romboidrichè, di grande splendidezza, le quali tenute sotto acqua si liquefanno come un olio, e che seccamente a 210° perdono 6,5 di acqua.

Clorato di chinina. — Si forma per soluzione dell'alcaloide nell'acido clorico acquoso e caldo. Cristallizza in prismetti aghiformi solubili, uniti a ciuffi. Scaldandolo si fonde in un liquido oscillante, che si rassoda per raffreddamento e coll'aspetto di vernice trasparente. Se continuasi a scaldarlo, si decompone scoppiando ed in lotto.

Periodato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,HIO^4$. — La chinina precipitata di recente neutralizza nuovamente acido periodico acquoso operando a freddo, se vuolsi aggiungere l'azione del calore formasi dell'acido iodico. Svaporando sull'acido solforico la soluzione dell'alcaloide nell'acido periodico, se ne hanno gocce oleose, che pigliano aspetto di resina. Seguitando l'evaporazione, a poco a poco cristallizzano, e i cristalli col tempo ingrandiscono, purchè una parte dell'acido periodico è ridotta.

Giova meglio, a preparare questo sale, che si mescano soluzioni alcoliche dell'alcaloide e dell'acido, e si ponga a svaporare in stufa, a 46°. Di mano in mano che l'alcool svanisce, si formano due centri tondeggianti, d'onde diramano moltissimi aghetti, i quali sono poco solubili nell'acqua, solubili facilmente quando si riscaldano alquanto con acido nitrico. Secchi a 40°, contengono 9 atomi di acqua; a 100° ne perdono una parte e rimangono con 6 atomi.

Iodato di chinina. — Si conoscono un iodato neutro ed un iodato acido. L'iodato neutro si ha saturando l'acido coll'alcaloide, concentrando la soluzione e lasciandola a caldo: col raffreddare depone cristalli aghiformi delicati, solubili nell'acqua.

L'iodato acido si forma con aggiungere acido iodico al sale neutro, e ad una soluzione d'un solo quadrovoglio di chinina. Si depone precipitando perchè poco solubile.

Fosfato di chinina. — La chinina si scioglie facilmente nell'acido fosforico acquoso e caldo, e la soluzione nel raffreddare forma una poltiglia di aghetti cristallini. Se la soluzione sia meno concentrata depone il sale in aghetti setacei uniti a raggi finissimi e perfettamente eguali al termometro. Scaldandoli a 120° perdono tra 7,57 e 7,65 di acqua. La loro formola fu indicata da Anderson in

$$3C^{20}H^{24}Az^2O^2,2PhH^3O^4,$$

secondo Gerhardt sarebbe

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O^2),PhH^3O^4,2HO.$$

Hesse preparò il fosfato per doppia decomposizione col cloruro di chinina e il fosfato di soda, e lo fece ricristallizzare da una soluzione acquosa bollente, d'onde si depone in aghi uniti a fascetti solubili a 10° in 784 parti di acqua. La loro formola corrisponderebbe a $2(C^{20}H^{24}Az^2O^2,PhH^3O^4),3H^2O$.

Tuchler ottenne forse lo stesso sale mescendo una soluzione calda di solfato e di idroclorato di chinina con un lieve eccesso di fosfato sodico.

Perfosfato di chinina. — Precipita mescendo una soluzione di perfosfato sodico con altra di cloridrato dell'alcaloide.

Ipofosfito di chinina. $C^{20}H^{24}Az^2O^2,PhH^3O^2$. — Si prepara prendendo 100 parti di solfato di chinina, 6000 parti di acqua e 38,7 parti di acido ipofosforoso, scaldando a 94°. Si aggiunge dell'ipofosfito di barite in quantità appena sufficiente per la compiuta decomposizione del solfato, si filtra il liquido e si pone a cristallizzare. Dall'acqua madre e dall'acqua di lavacro evaporate costantemente si hanno cristalli scolorati.

L'ipofosfito è in massa di cristallini splendenti, con sapore amaro puro, si fonde e volge al bruno a 150° e perde acqua, si scioglie in 60 parti di acqua a 15°,5 e con più facilità nella bollente.

Arsenato di chinina

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O^2),AsH^3O^4,2H^2O.$$

Si prepara come il fosfato. Cristallizza in lunghi prismi incolori solubili nell'acqua bollente.

Arsenito di chinina. — Si prepara con 100 p. di solfato di chinina che si scioglie nell'acqua con un peso di acido solforico, e si precipita con ammo-

nisce, si raccoglie la chinina, si filtra e si lava. In si aggiungono 14 p. di acido arsenioso purificato, e 600 di alcole di 85° cent. Si digerisce fino a soluzione, si filtra e si evapora in istufa. È bianco, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole.

Cromati di chinina. — Il *cromato neutro*,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O^2)\ H^2CrO^4,$$

precipita quando ad una soluzione acquosa di solfato neutro od acido di chinina si aggiunga del cromato neutro di potassa. Si depone lentamente in croste di aghetti setacei di colore giallo d'oro che passano al verde quando si scaldano a 92° e nella soffrono dalla luce.

Si sciolgono in 2400 parti di acqua a 15° ed in 160 parti di acqua bollente, si sciolgono nell'alcole, ma non nell'etere.

Il *cromato acido*, $C^{20}H^{24}Az^2O^2\ H^2CrO^4,HHO$, si forma allorchè si aggiunge una soluzione di bicromato di potassa ad altra di solfato di chinina con acido solforico libero. È un precipitato di aghetti microscopici e di colore arancio. È più solubile che il sale neutro, esposto alla luce si decompone rapidamente, scaldandolo tra 60 e 65° imbrunisce, bollendolo con acqua svolge ossigeno.

Borato di chinina. — Quando si fa sciogliere l'alcaloide a caldo nell'acido borico acquoso, si formano grandi cristalline per raffreddamento, se vi ha un eccesso di acido borico e si mette a vaporazione spontanea, il sale rimane nell'aspetto di una vernice.

Acetato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,C^4H^4O^4$. — Cristallizza in lunghi aghi che scaldati si fondono in un vetro scolorito. Al calore del bagno maria perde dell'acido, è leggermente solubile nell'acqua fredda, facilmente nella bollente.

Aspartato di chinina. — È in cristalli di forma indistinta, facilmente solubili nell'acqua.

Benzoato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2\ C^7H^6O^4$. — Forma dei prismetti bianchi od aghi, solubili in 273 parti di acqua a 10°.

Canforato di chinina. — Sale bianco ed amorfo, solubile nell'acqua e nell'alcole.

Citrati di chinina. — Il *citrato bibasico*,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O^2),C^6H^8O^7,7HHO,$$

quando è cristallizzato nell'acqua bollente è in prismetti bianchi, solubili (considerandoli anidri) in 920 parti di acqua a 10°.

Il *citrato monobasico*, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,C^6H^8O^7$, è in prismetti bianchi, acidissimi, poco solubili nell'acqua, fredda e bollente.

Chinato di chinina. — Si può estrarre direttamente dalla corteccia della china in cui si trova naturalmente, e si può avere eziandio per doppia decomposizione col solfato dell'alcaloide e il chinato di barita. Si evapora il liquido e il sale si depone comunemente in croste mammellonari, di aspetto corroso agli orli. Talvolta si ebbe ancora cristallizzato in aghetti. È più solubile nell'acqua che nell'alcole, tanto che occorrono 3,5 parti di acqua a 110° per una parte del sale, ed 8 parti di alcole di 88° c.

Cromato di chinina. — È in massa amorfa di colore giallo-scuro e rosso, solubile nell'acqua e nell'alcole.

Eugenato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,C^{10}H^{12}O^2$. — Si prepara colle sciogliere insieme la chinina e l'essenza di garofano nell'alcole bollente, il liquido nel raffreddare depone il sale in lunghi prismi setacei. Ponendolo nell'acqua bollente vi si scioglie in tenue quantità, mentre la parte non disciolta si fonde in un liquido oleoso il quale per raffreddamento si concreta in massa cristallina. È solubile a 10° in 12 parti di etere. Scaldandolo si fonde a 110° e perde dell'acido. Non è decomposto nè dall'ammoniaca nè dalla potassa, e anzi vi si scioglie a caldo per ricristallizzare nel raffreddamento. È decomposto dagli acidi, che ne separano dell'acido eugenico.

Ferrato di chinina, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,C^6H^6O^6$. — Si prepara come insegna Romei, con 8,72 p. di solfato di chinina, 3 p. di ferro di potassa, ambedue in soluzioni alcoliche, mescendo quella del solfato nell'altra del ferro. Si filtra dopo 24 ore per separare il solfato di potassa, si evapora a blando calore, e si ha il ferrato di chinina cristallizzato.

È in cristalli acicolari, con chiarezza normale all'asse, è insolubile nell'acqua, quasi insolubile nell'etere, solubilissimo nell'alcole e nell'etere. Contiene 76,69 per 100 di alcaloide.

Formiato di chinina. — Si ottiene facilmente in cristalli solubilissimi nell'acqua e somiglianti al solfato.

Gallato di chinina. — L'acido gallico e le soluzioni dei gallati alcalini danno un precipitato in tutti i sali di chinina, purchè non troppo diluiti. Il precipitato si scioglie nell'acqua bollente, che poi nel raffreddare diviene lattescente e forma un deposito opaco. È solubile nell'acqua ed in un eccesso d'acido gallico. Pfaff ed Henry osservarono che l'acido gallico non precipita i sali di chinina allorchè sia perfettamente scevro di acido tannico.

Lattato di chinina. — Cristallizza per lentaneo evaporazione in forma di aghetti piatti e setacei, somiglianti al solfato, ma più solubili. È creduto più efficace del solfato per combattere le febbri intermittenti.

Mellitato di chinina. — Si ha in forma di un precipitato bianco e voluminoso, allorchè si mesce una soluzione alcoolica di chinina coll'acido mellitico. Lavandolo con acido debole diviene cristallino e consta in allora di tavole romboidali e perlacee. È poco solubile nell'acqua fredda e doppiò nella bollente, la quale raffreddando lo depone in forma di polvere cristallina. Scaldandolo a 100° non perde acqua. A 130° ingrossa e svolge acqua ed ammoniaca.

Mortinonato di chinina. — Precipitato di un giallo pallido, lievemente solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole.

Oleato di chinina. — La chinina è quasi insolubile nell'olio di oliva, e non la saponifica neppure scaldando, ma se lasciasi digerire per 1 parte con 2 p. di acido oleico, per una o due ore a 100°, si ha una soluzione simile coll'olio naturale.

Trapper osservò d'avere ottenuto un sapone insolubile cogli olii grassi, per l'azione della chinina sull'olio di oliva e sull'acido margarico. L'*oleomargarato* così formato *cristallizzò* per raffreddamento in globetti opalescenti.

Oxalato di chinina. — L'*ossalato neutro*,

$$2(C^{20}H^{12}Az^2O^2),C^2H^2O^4,6H^2O,$$

si prepara precipitando una soluzione fredda di solfato di chinina col oxalato di ammoniaca, lavando il precipitato con un poco d'acqua fredda, sciogliendolo e cristallizzandolo nell'alcole bollente, da cui si depone in aghetti per raffreddamento. Quando si lascia cristallizzare adagio è in lunghi prismi, somiglianti al solfato, efflorescenti, solubili (considerandoli anidri) in 1030 p. di acqua a 10°.

L'*ossalato acido*, $C^{20}H^{12}Az^2O^2,C^2H^2O^4,H^2O$, è in prismetti bianchi, solubili di reazione acida.

Picrato di chinina. — Ottenuto per via di precipitazione, è una polvere gialla, pochissimo solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole. Nell'acqua bollente si fonde, e sale a galleggiare in goccioline oleose. Carey Lea disse di averlo ottenuto in aghetti gialli dalla soluzione alcoolica. Bouquerie affermò l'opposto, cioè che nel caso menzionato non cristallizza.

Stearato di chinina (vedi pag. 250).

Succinato di chinina,

$$2(C^{20}H^{12}Az^2O^2),C^4H^6O^4,8H^2O.$$

È in lunghi prismi bianchi, solubili (considerandoli anidri) in 910 p. di acqua a 10°, solubilissimi nell'acqua bollente e nell'alcole.

Tannato di chinina. — Il *chinotannato* si trovò nella corteccia della china, il *gallotannato* si forma quando si precipita una soluzione diluita di un sale di chinina coll'acido gallotannico. È un precipitato bianco giallognolo, amorfo, lievemente solubile nell'acqua bollente, facilmente nell'alcole, di pochissimo sapore amaro. Fu proposto contro le febbri intermittenti, come meno attivo sul sistema nervoso e sugli organi digerenti, senza diminuzione delle virtù febbrifughe.

Tartrato di chinina. — Si hanno due *destrotartrati* e un *levotartrato*.

Il *destrotartrato neutro*, $2C^{20}H^{12}Az^2O^2,C^4H^6O^6$, precipita da una soluzione di solfato di chinina cui si aggiunge una soluzione di destrotartrato di potassa neutro. È una polvere cristallina, amorfa, fusibile e di sapore amaro.

Il *destrotartrato acido*, $C^{20}H^{12}Az^2O^2,C^4H^6O^6$, si forma dalla mescolanza di quantità equivalenti dell'alcaloide e dell'acido, lasciando il liquido a cristallizzare. Perde 1 4 di acqua a 100°, ed il rimanente (in totale 4,4 per 100) a 180°, decomponendosi allorchè si mantenga per un dato tempo a tale temperatura.

Si ha un *tartrato doppio di chinina e potassa* cristallizzato e solubile nell'alcole, ma non si ottiene un sovrtrato di chinina e d'antimonio, come succede per la cinchonina.

Il *levotartrato* di chinina si prepara come il destrotartrato, ha composizione uguale, ma ne differisce per la forma cristallina, perchè perde quasi tutta l'acqua di cristallizzazione a 100°, e perchè è più solubile nell'acqua.

Urato di chinina $C^{20}H^{12}Az^2O^2,C^5H^4Az^4O^6$. — Si prepara facendo bollire l'acido urico per qualche tempo colla chinina e molt'acqua, e filtrando il liquido caldo. Ora si ha la massa amorfa, bianca e tenacissima, ora un polvere cristallina e pesante, formata di prismi microscopici. Ha sapore amaro, si scioglie in 955 p. di acqua fredda, ed in 36,2 di bollente, in 1580 p. di alcole freddo, e 45,2 di bollente, è un tantino meno solubile nell'etere. Scaldandolo arde senza fondersi.

Valerianato di chinina,

$$C^{20}H^{12}Az^2O^2,C^5H^{10}O^4,{}^1/_2H^2O.$$

Quando si neutralizza con acido valerianico in lieve eccesso una soluzione alcoolica di chinina, e si diluisce con 2 volumi di acqua e evaporasi a temperatura comune, e non al disopra di 50°, cristallizza fino all'ultime goccie in ottaedri regolari od anche in tubi inalterabili all'aria, per rapida evaporazione si avrebbe in aghetti.

Può anche prepararsi con aggiungere del carbonato di soda ad una mescolanza di 1 p. di acido valerianico e 2 p. di acqua, finchè il liquido acquisti reazione lievemente alcalina, scaldare a 40°, versare in una soluzione di 2 p. di solfato di chinina fatta nell'acqua acidulata col acido solforico. A termine di 24 ore il valerianato di chinina si depone in cristalli, che si lavano con acqua a 30° e

Ha odore di acido valerianico, dacchè ne va perdendo di continuo, possiede sapore amaro unito con quello particolare dell'acido, si fonde a 90° in un liquido trasparente, perdendo 3 °/₀ per 100 di acqua, e si rassoda in massa vitrea, scaldato a più forte calore, svolge acido valerianico. È poco solubile nell'acqua, cioè 1 p. in 110 in fredda (altri affermano in 96 p.) ed in 40 in bollente. Si scioglie meno difficilmente nell'alcole, ma poco nell'etere. Quando lo fonde a 90° si scioglie facilmente nell'alcole, e se questo è concentrato, dopo l'evaporazione rimane in massa amorfa, se acquoso, appariscono in cristalli.

Quando se ne fa bollire la soluzione acquosa, si

va depositando in quantità alcune di valerianato anidro, che non cristallizzano per raffreddamento, ma assumono forma resinosa, e poghino aspetto cristallino facendole sciogliere nell'alcole diluito. Lo stesso sale anidro si depone da una soluzione acquosa dei cristalli, quando si aggiunga acido valerianico. È solubile a freddo in 6 p. di alcole di 80° centesimali, a caldo, in una parte.

Il valerianato di chinina preparato coll'acido valerianico naturale diviene fosforescente quando si riscalda, e meglio se fu fatto sfiorire, coll'acido artificiale ciò non succede. I due valerianati hanno diversa la forma cristallina.

CHININA (IDRO-), $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, $C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^2O$ (a 150 c.) (*chim. gen.*). — Fu scoperta da Schutzenberger, contiene gli elementi di un atomo di acqua e di un atomo di chinina e risulta dall'azione dello zinco e dell'acido solforico sulla chinina, precipitando poscia col ammoniaca. Ha l'aspetto di una massa resinosa alquanto verdognola, amorfa, con sapore amaro e non deliquescente come la chinina. È solubile nell'alcole e nell'etere e produce nell'acqua di cloro e l'ammoniaca quel medesimo coloramento verde che dà la chinina.

Quando è seccata a temperatura ordinaria contiene più atomi d'acqua, oltre a quello che le spetta per la costituzione della sua molecola. Seccandola a 120° forma il monoidrato $C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^2O$, il quale si rammollisce a 35° e fonde a 100°, scaldandola fino a 140° rimane in istato di emidrato

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O^2),H^2O,$$

finalmente a 150° perde anche il mezzo atomo e resta anidra. Si combina cogli acidi e forma dei sali, i quali sono più solubili che i corrispondenti della chinina. Il *solfato* cristallizza con difficoltà, il *cloroplatinato* seccato a 100° contiene 26,2 di platino, quantità occorrente per la formola

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2,2HCl,PtCl^4$$

CHININA (IDRO-), $2(C^{20}H^{24}Az^2O^2)H^2$ (*chim. gen.*). — Si prepara triturando dell'olio della chinina, d'onde si ottiene una sostanza bruna che contiene il 28 per 100 d'idro. Secondo la formola data, dovrebbe averne 30,3.

Solfato d'idrochinina. — Fu scoperto da Herapath [illegible] seguendo dal solfato acido di [illegible] concentrato ed aggiungendovi gradatamente una soluzione alcoolica d'iodio. Si lascia a [illegible] per alcuni giorni, finchè depenga un composto [illegible] tavole, le quali per lo più sono [illegible] possono essere anche rombiche, [illegible] Questi cristalli, vedute colla luce riflessa, sono di un verde smeraldo, con riflessi metallici [illegible] a quella delle ali delle cantaridi o dei cristalli di marcasite. Alla luce trasmessa sembrano quasi neri ed hanno appena un verde cupo, ma sovrapponendo due di essi messo collocati per traverso l'uno dell'altro, così che si intersechino per la larghezza ad angolo retto, la parte sovrapposta apparisce impenetrabile dalla luce, come due tormaline poste a croce. Alla luce polarizzata i due cristalli incrociati mostrano i colori complementari, uno apparendo verde e l'altro rosso, mentre nella parte sovrapposta sono di un bruno di cioccolatte scuro. In complesso i cristalli del solfato d'idrochinina posseggono tutte le proprietà ottiche delle tormaline, e possono essere sostituiti a quelle con vantaggio, perchè trasmettono in maggior proporzione la luce incidente, se non che torna più difficile di valerizzarne, per la loro grande fragilità.

Non se ne conosce al preciso la formola, tuttavolta dalle analisi di Hauer parrebbe corrispondere a $2(C^{20}H^{24}Az^2O^2),3(H^2SO^4),8\ 3H^2O$.

Iodoidrato d'iodo chinina (vedi pag. 248).

Solfato d'iodoidrochinina. — Si prepara come il precedente, cioè col solfato di chinina e l'iodo. È in aghetti perfettamente opachi, ed in grosse tavole, trasparenti e porporine quando sono sottili, di un verde metallico splendente a luce riflessa, e in lamine di un rosso scuro, e di un rosso arancio, trasparenti e di un giallo arancio alla luce trasmessa.

CHININA (BRO-), $C^{20}H^{24}Az^2O^2$ (*chim. gen.*). — Differisce dalla chinina, in quanto che contiene 1 atomo di più di ossigeno. Fu scoperta da Schützenberger, il quale l'estrasse facendo reagire insieme, per bollitura, il solfato di chinina col nitrito di potassa. Si svolge azoto, e il liquido, nel raffreddare, trattato con ammoniaca, depone un precipitato granuloso, cristallino, bianco, che, ridisciolto nell'alcole, e svaporando, rimane in forma di resina amorfa e trasparente, che ritorna cristallina in contatto dell'acqua.

I cristalli granulari scaldati a 100° si fondono nella propria acqua di cristallizzazione, che perdono a 130°, convertendosi in una massa trasparente e scolorita, che è solida fino a 140°. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, meno amara della chinina.

CHININA (SALI DI) (*chim. tecn.*). — L'estrazione della chinina dalle cortecce delle diverse chine e la trasformazione dell'alcaloide nello stato calcio, ossia che si spaccia più comunemente in commercio, e particolarmente nella forma di solfato, è una operazione che diviene industriale, dacchè non si conoscono se non poche grandi fabbriche.

Ma prima di procedere ad estrarre l'alcaloide da una data corteccia, si suole sottoporre questa ad un saggio preliminare allo di riconoscere in quale proporzione vi sia contenuta, a tale effetto si prendono 2 chilogr. della corteccia sovra pesata con essi con quel modo medesimo onde si deve operare in grande, e dalla quantità di solfato di chinina ottenuto si arguisce quanto se ne avrà nella fabbrica-

dione. Ovvero anche si può valere dei mezzi chimometrici indicati dagli autori, di cui è parola altrove (vedi CHINOMETRIA).

Il metodo più antico per estrarre la chinina è quello di Henry, che al presente lo abbandonate. Per lunga pezza si continuò a valersi di quello di Pelletier e Caventou, più o meno modificato, e che merita di essere descritto, dacchè in qualche fabbrica si non anche attualmente.

Si prende la china, si macina e si fa macerare con acqua, e con furono aggiunti 60 gr. di acido cloridrico per ogni chilogr. di corteccia. Trascorse 12 ore di macerazione, si scalda ed abbiamo e si fa bollire per 2 ore, indi si lavia. Col residuo si fa una seconda decozione con acqua contenente la metà dell'acido che fu usato nella prima, poscia una terza con acqua acidulata come per la seconda. Il colatoio si procede ad una quarta decozione con acqua sola, e quanto liquido si trova a parte per aggiungervi acido cloridrico e colarlo in una operazione posteriore e per la prima decozione. Si ripete il residuo indurito come miserabilmente esaurito ad analisi. Per via delle decozioni gli alcaloidi della china si mangiano compostamente nell'acido cloridrico, a precipitarli dal quale si adopera il carbonato di soda. A quest'effetto si scaldano i liquidi nelle vasche, loro si aggiunge il carbonato di soda in eccedenza e si lasciano in quiete affinchè la pentola si raccolga al fondo. Si decanta il liquido, si prova con ammoniaca per riconoscere la continuazione del alcaloide, e, ammessolo che non se contiene, si getta come inutile.

Si raccolgo il precipitato su tela, si lascia sgocciolare, si spreme col torchio e si mette nella stufa.

Nel liquido acido oltre agli alcaloidi erano il rosso cinchonico, la materia colorante gialla, l'acido chinico, e tracce di acido chinovico. La soda, saturando gli acidi e sciogliendo una porzione della materia colorante, rese insolubili gli alcaloidi che si depongono col rosso cinchonico combinato al alcali con materia grassa, e con alcune sostanze colorenti prodotte per opera dell'acido cloridrico nel decorso principio estrazione della corteccia.

Si polverizza il precipitato da che fu tolto dalla stufa e si tratta a bagno maria con alcole di 36 centesimali. Si spreme il residuo indurito, si ripiglia con altro alcole, e ciò per 4 o 5 volte, e filtrando i liquidi alcolici, contenenti gli alcaloidi e le materie colorenti si macerano con acido solforico debole, lasciandolo sempre sopra il tornaccio, si sottopone a distillazione affine di recuperare la parte spirituosa, si lascia raffreddare l'alambicco, e la materia rimasta nella caldaia si concreta in massa cristallina. Si getta questa su tela, si lascia sgocciolare, si spreme, si separa l'acqua madre bruna da cui è separata, e si lava con un poco di acqua fredda. Il solfato di chinina impure si ritiene a polvigio con acqua calda, vi si mescola del carbone animale polverizzato, e si lascia in digestione per 24 ore. Nel giorno seguente si prende la materia e si stempera a poco a poco nell'acqua che si scalda a bollitura ed al cui si scioglie. Si filtra bollente ed il liquido nel raffreddare depone cristallizzato e particolarmente bianco il solfato di chinina. Trascorse 48 ore, si scola l'acqua madre del solfato cristallizzato, ponendo i recipienti in maniera che la parte liquida possa facilmente discendere, indi si taglia il sale a pezzi e si trasporta sopra graticci coperti di carta bibula. Si mette nella stufa a seccare, avendo cura di difenderlo dalla luce, dacchè senza tale precauzione si verrebbe colorando di giallo. Avvertasi che deve togliere dalla stufa non appena sia ben secco, poichè standovi troppo a lungo alterrebbe e perderebbe di peso. Le acque madri raccolte dal solfato bianco sono trattate con ammoniaca per precipitarne la chinina e la cinconina contenutevi, le quali poi si fanno sciogliere, a caldo, nell'acqua acidulata con acido solforico, si scolorano con carbone animale, aggiungendovi un poco di carbonato calcare in polvere per saturare l'eccesso dell'acido. Allorchè il liquido è concentrato a sufficienza si filtra bollente e se ne ricava una nuova quantità di solfato di chinina cristallizzato.

Le nuove acque madre è ripreso come già fu descritto per ottenerne altro solfato, e si continuerà per tal modo finchè si abbia tutta la chinina trasformata in solfato cristallizzato. È necessario che si evaporazione delle acque madre, dacchè si formerebbero dei prodotti colorati, i quali aderendo al solfato resterebbero con pertinacia ad essere separati.

Taluno trovò utile, dopo la terza precipitazione, in cambio di sciogliere il precipitato nell'acido solforico, di ripigliarlo con alcole di 64 centesimali, il quale sciogliendo la sola chinina dà modo di avere separata la cinconina, la quale fanno poi sciogliere nell'acido solforico diluito, donde cristallizza in stato di solfato e con forma diversa da quella del sale di chinina corrispondente.

L'acqua madre nera che resta superiormente al solfato di chinina, dopo la distillazione del liquido al calore, contiene parecchio della chinina ed in ispecie della cinconina, onde non è da gettar via. Lasciandola a sè per lungo tempo depone una certa quantità di solfato di chinina, ma non è senza difficoltà che si riesce a separare ciò che si rimane. Comunemente si versa nel liquido un carbonato alcalino, con che si forma una pentola, la quale, lavata e secata e calcare moderato, pulita, aspetto di una materia resinosa. Ha resinosa bianca, e risulta da una mescolanza di varii alcaloidi con sostanze grasse, resinose e colorenti, e ricevette da Serturner il nome di chininina (vedi).

19 5 U 1871

Il processo descritto è in interamente abbandonato dai fabbricanti affine di evitare l'adoperamento dell'alcool ovvero la modificano in modo da rendere minima la dispersione del solvente operante. Si pesta e quindi si mette macinando polverizzando la cortecca di china, mescolandola colla calce ed introducendola nuovamente entro apparecchio di spossamento dopo a nove. Si esaurisce con alcool, si distilla la soluzione acquosa, si tratta il residuo con acido solforico diluito e si ne ha del solfato di chinina e inconcinina colorate, che basta farle ricristallizzare per averle isolate. Si aggiunge ammoniaca alle acque madri per ricavarne gli alcaloidi residui, i quali poi si uniscono alla corteccia polverizzata di una nuova operazione. Quando le acque madri sono sovracariche di cinconina, si allora si trattano in maniera da potermela estrarre.

All'Havre nell'officina di Delondre si attengono al metodo descritto con alcune modificazioni.

Prima procedere di procedere come segue si prendono 100 parti di china calisaia in grossa polvere, e si bollono per mezz'ora in 1000 p. di acqua lacrimata con acido solforico. Si filtra calda la decozione per panolino, si bolle il residuo per altra mezz'ora con 500 p. di acqua un po' acidulata, ed il nuovo residuo con altre 250 p. di acqua pure acidulata. Si trattano i liquidi uniti con carbonato di soda fino a reazione alcalina, scorse 12 ore si filtra per panolino e si lava con acqua il precipitato, si tratta l'acqua madre ed i lavacri con altra soda e se ha un po' di precipitato, si aggiunge un po' di carbonato di soda, si secca in stufa e si polverizza. Si getta la polvere in cucurbita con alcool di 85° e si scalda a bagno maria a 100°. Si toglie allora dal calore e si digerisce per 12 ore, agitando di tempo in tempo. Si filtra. Sul residuo si replica per due volte la digestione alcoolica. Si recupera per distillazione il più dell'alcool adoperato, si raccoglie la pomone pulverea della cucurbita, e si concentra quando è fredda, e si tratta a bollitura con acqua alla quale si aggiunge acido solforico, e sempre agitando, la soluzione formatasi deve essere neutra ed un po' acidula, si scalora con carbone animale, pure bollendo, e si filtra bollente. Il solfato di chinina cristallizza, dall'acqua madre si ottiene il solfato di cinconina, scolorandola come pure.

In qualche fabbrica le cenere dell'alcool sono utilizzate, si sperimentò l'uso dell'essenza di trementina, degli olii di scisto, della benzina, degli olii pesanti tratti dal bagnò, con effetti vari, durano come si procede quando si adopera l'olio pesante del bagnò.

Se la decozione della corteccia di china con acqua acidulata con acido cloridrico, si precipitano gli alcaloidi colla calce, si lava il residuo, si spremo e si stemperano in benzina per via di trituazione entro recipiente di rame stagnato, mantenendo l'olio pesante e scaldato a bagno maria fino a 100°. Si agita di continuo durante un ora, si lascia in quiete finché si depongo le parte indisciolte, si decanta e si rinnova l'operazione con altro olio per tre o quattro volte. Si mescolano i liquidi stessi, che contengono gli alcaloidi, entro vasi rotondi e che si stringe ad imbuto nella parte inferiore. Vi si versa dell'acqua acidulata con acido solforico e si agita ripetutamente. Si lascia in quiete finché la parte acquosa sia separata dall'olio e quella si la nuova aprendo una chiavetta che è nel fondo dell'imbuto. Si ha per tal modo una soluzione acquosa e colorata di solfato di chinina e cinconina, che si scolora col nero animale e si scolorimento succede con più facilità perchè l'olio del bagnò assorbe in capo minore le materie estranee in contrasto dell'alcool, per conseguenza basta una sola operazione col nero animale per ottenere un prodotto scolorato. L'olio che servì per la prima volta può continuare servire per altre successive.

Clarke propose un altro metodo, fondato sulla proprietà che hanno gli acidi stearico e margarico, ed altri acidi grassi somiglianti di sciogliere gli alcaloidi della china allorchè li ricontrano in istato libero. Si fa la decozione della corteccia con acqua ed acido cloridrico o solforico, si aggiunge poscia o ammoniaca o carbonato di soda finché si ingenera del precipitato, avvertendo che l'eccedenza dell'alcali non lieve si può possibile. Si scalda a bollitura il liquido che tiene in sospensione il precipitato, e vi si introduce una certa quantità di uno degli acidi grassi menzionati. L'acido grasso si fonde e forma uno strato superficiale, in contatto di cui vengono successivamente le parti del liquido acquoso, recando gli alcaloidi precipitati, i quali di fianco in fianco vi si sciolgono. A termine di un certo tempo la materia che è indurita nell'acqua piglia un color bianco e non contiene più di chinina, ed cinconina, le quali combinate coll'acido grasso formano una massa un sapone perfettamente conosciuto. A tal punto si lascia raffreddare ogni cosa ed allorchè la materia grassa sopranuotante diventa solida, si toglie dal liquido sottostante e si trasporta in recipiente con acqua distillata che si fa bollire per rifondere l'acido grasso affine di separarne le impurezze che vi fossero mescolate meccanicamente. Si lascia raffreddare di nuovo, si raccoglie il grasso solidificato e si scioglie per una seconda volta con acqua acidulata dall'acido solforico. Questo scomponendo il sapone di chinina e cinconina e si impadronisce degli alcaloidi, si satura con un alcali l'eccedenza dell'acido solforico, secondo il liquido peranche bollente, con che si forma un lieve precipitato di colore cupo, si filtra, e se ne ha per raffreddamento il solfato di chinina cri-

stallizzato, il quale in alcune delle acque purificato con metodi descritti.

Il *bisolfato di chinina* (acido ora può usarsi in temperatura del solfato neutro) si prepara in grande nelle fabbriche; e non riferiremo i due processi pratici che furono pubblicati da due chimici italiani. A Gabertini pel primo, avendo osservato che nel prepararlo in grande per bisogni del commercio si ha l'acqua madre colorata di bruno e che non si può scolorare col carbone animale nè con altro mezzo, bisognò di precedere come segue: si tratta il solfato neutro con sufficiente quantità di acido solforico per averlo in eccesso acido; si raccoglie la prima porzione che cristallizza bianchissima; indi si continua a concentrare le acque madri finchè forniscano il sale in cristalli ben manifesti. Il sale colorato si pone in imbuto e si lava con alcole di 92° cent. a freddo, il quale gli toglie la materia colorante sovraggiundata. Le acque madri residue e molto colorate si concentrano a bagno maria fino a consistenza di miele, poi raffreddate il prodotto si stempera in volume eguale di alcole di 92° cent. e si lascia macerare per un ora. La materia pigia sopatio granoloso, si dilunge con altro alcole fino a poltiglia molle, e si versa in imbuto, avente la canna alquanto otturata da cristalli di bisolfato bianco. L'alcole passa colorato, e nell'imbuto rimane il prodotto amorfo e quasi bianco, che si purifica sciogliendolo nell'acqua bollente e cristallizzandolo. L'alcole adoperato si può ricuperare in gran parte per distillazione.

Dionisio Vitali tenne altra via: prese 11,24 di acido solforico annacquato e lo diluì con tre volte il peso di acqua distillata, scaldandola poscia in recipiente fino ad 80°, e vi aggiunse a poco a poco 100 g. di solfato neutro, sempre agitando. Se questo non si sciogliesse completamente, si deve mettere qualche altra goccia di acido solforico, diluito come si disse in precedenza. Compiuta la soluzione, tolse la capsula dal fuoco, e agitò finchè il liquido si rassodò. Ciò fatto, lo sminuzzò con pestello nella stessa capsula, e lo mescè tra 25 e 30° (dall'aspetto parrebbe amorfo ma esaminato con lente, mostrò di risultare dall'aggiustamento di microscopici aghi prismatici di forma rettangolare, come appunto cristallizza il solfato acido di chinina).

CHIMICA (DERIVATI ALCOLICI DELLA) (chim. gen.). — I sei degli atomi dell'idrogeno della chinina può essere sostituito da un radicale alcolico, come il *metile*, *etile* e perciò si hanno la chinina metilica e l'etilica, come pure lo può essere da un radicale composto, come il *benzoile*, onde la benzoilchinina.

Metilchinina $C^{40}H^{24}N^2O^2 \cdot C^{2}H^{3}O^{2}$. — Scoperta da Strecker aggiungendo dell'iodoro di metile ed una soluzione eterea di chinina. Col tempo si depongono dal liquido cristalli d'iodidrato di metilchinina, somiglianti per le proprietà al composto corrispondente di etilchinina.

Etilchinina, $C^{40}H^{24}N^2O^2 \cdot C^{4}H^{5}O^{2}$. — Fu scoperta nuovamente da Strecker. Si forma quando si pongono in momentanea dell'iodoro di etile con una soluzione alcoolica od eterea di chinina: successivamente alcune ore, si depongono aghetti gialli e indurati d'iodidrato che poi in soluzione acquosa, trattati coll'ossido di argento, formano l'etilchinina libera e che rimane disciolta, mentre precipita iodoro d'argento. La soluzione dell'etilchinina nuova possiede forte reazione alcalina, per evaporamento fornisce un residuo amorfo che anche nell'alcole con o aggiunga dell'etere, precipita colla concentrazione scilopposa e a grado a grado si concentra in aghetti incolori, probabilmente di idrato di etilchinina. Possiede sapore amaro e caustico, scaldata a 120° si scompone, svolgendo odore di chinolina. La soluzione alcoolica concentrata non patisce alterazione dall'iodoro di etile.

Si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole, si combina cogli acidi, ma quasi forma due sale definiti, anche l'acido carbonico dell'aria (quando sia in soluzione acquosa) a coagulare un sale, di reazione alcalina, non cristallizzabile.

Cloridrato d'etilchinina, $C^{40}H^{24}(C^{4}H^{5})N^2O^2,HCl$. — Cristallizza in aghi setosi, assumendo in gruppi omofocali.

Cloroplatinato di etilchinina,

$$C^{40}H^{24}(C^{4}H^{5})N^2O^2\ 2HCl,PtCl^2$$

Precipitato di colore giallo, solubile nell'acqua bollente, da cui si separa in cristalli con bene determinato durante il raffreddamento.

Iodidrato di etilchinina, $C^{40}H^{24}(C^{4}H^{5})N^2O^2,HI$. — Questo si purifica col mezzo dei lavacri acquosi, e cristallizzato dalla soluzione eterea è in aghetti aderenti e splendenti di reazione neutra, non alterabili a 110°, fondibili a temperatura più elevata, senza diminuzione di peso, e il sale fuso nel raffreddare si rassoda in massa vetrosa. È facilmente solubile nell'acqua, d'onde l'ammoniaca non induce precipitato, e d'onde la potassa caustica, aggiunta in eccesso, fa precipitare il sale indecomposto. È solubile nell'alcole, non solubile nell'etere, di sapore amaro.

Tiosolfato di metilchinina e di etilchinina. — Si hanno cristallizzati, facendo a raffreddare lentamente una soluzione alcoolica dei loro iodidrati, con cui si aggiunge una determinata proporzione d'acido. Sono isomeri coi composti corrispondenti di metilchinina e di etilchinina.

Solfato neutro di etilchinina,

$$2C^{40}H^{24}(C^{4}H^{5})N^2O^2\ H^2SO^4.$$

Per morte si decompone l'idrato di etilchinina col solfato d'argento. È incoloro, solubile nell'acqua, e più solubile nell'alcole che il sale seguente.

Solfato acido di etilochinina,

$C^{20}H^{12}(C^4H^5)Az^2O^2,H^2SO^4$

Ha reazione acida, cristallizza in aghetti, e dopo che fu seccato sopra l'acido solforico perde 8,2 per 100 di acqua (2 atomi) a 120°. È facilmente solubile nell'acqua, meno nell'alcole che il solfato precedente. Aggiungendo potassa caustica alla soluzione concentrata ed acquosa del medesimo, si forma del solfato neutro che precipita e può disciogliersi nell'acqua.

Benzoilochinina, $C^{20}H^{12}(C^7H^5O)Az^2O^2$. — Schützenberger l'ottenne versando a goccia del cloruro di benzoile sulla chinina seccata a 130°. Si svolge calore e la chinina si liquefà a scoppio, formando un misto di cloridrato di benzoilochinina e di cloruro di benzoile eccedente. Si fa sciogliere nell'acqua, si precipita la base col mezzo dell'ammoniaca, e si ha una materia bianca, di aspetto resinoso, che perde molt'acqua a 140°. È colorata di verde dall'acqua di cloro col ammoniaca.

Se ne ha il *cloroplatinato*, che contiene 23,2 di metallo. $C^{20}H^{12}(C^7H^5O)Az^2O^2,2HCl,PtCl^2$.

CHININOSOLFORICO ACIDO od **ACIDO CHINOSOLFORICO**, ($C^{20}H^{12}Az^2O^2,SO^3$ *chim. gen.*). — Schützenberger l'ottenne sciogliendo la chinina nel acido solforico fumante, neutralizzando colla baryta, e decomponendo il sale baritico coll'acido solforico.

È un composto di reazione acida, in massa solida e amorfa, solubile facilmente nell'acqua e nell'alcole.

Il *chininosolfato baritico*, $C^{20}H^{12}\overset{\prime\prime}{Ba}Az^2O^2,SO^3$, è una massa di aspetto vitreo, fragile, trasparente e che possiede sapore amaro.

CHINOIDINA ANIMALE (*chim. gen.*). — Bence Jones e Dupré diedero questo nome ad una sostanza fluorescente, somigliante alla chinina per le proprietà chimiche e fisiche, e che si estrae da qualche tessuto dell'uomo e di alcuni animali, e non differisce dalla materia fluorescente che si trova nei cristallini.

CHINOIDINA (*chim. gen. e farm.*). — Materia resinosa e bruna, che si raccoglie nelle fabbriche degli alcaloidi della china, quando se ne precipitano le acque madri brune, o col mezzo dell'ammoniaca o della potassa, oppure quando si evaporano a secco le acque madri del solfato di chinina. Sembra che si abbiano due quantità di chinoidina: una solubile interamente nell'etere, e contenente chinina con piccole quantità di chinina, di cincinina e di resina, l'altra parzialmente solubile nell'etere, e che risulta da una trasformazione non cristallizzabile dei varii alcaloidi della china. La seconda si ritrae dalla china di qualità inferiore, ma non dalla cinchona *regia*, e dalla cinchona *flava dura* (vedi a pag. 253).

CHINOIDO (*farm.*). — Medicamento formato di azione febbrifuga, che fu posto in vendita da Armand in sostituzione dei preparati di chinina, e fu riconosciuto per un estratto del berberis, in cui, come è noto, si contiene la berberina, alcaloide a cui si attribuiscono virtù antiperiodiche (vedi BERBERINA).

CHINOLINA, $C^{18}H^7Az$ (*chim. gen.*). — Base organica volatile, scoperta da Gerhardt (1842) dalla distillazione della cincinina, della chinina e della stricnina colla potassa. Fino al 1860 essa fu ritenuta identica col *leucolin*, ottenuto da Runge (1834) dagli olii del catrame di carbonfossile. Era Hofmann (1843) il quale, al principio delle sue ricerche sulle basi organiche del catrame, si pronunziava per la identità del leucolin di Runge con la chinolina di Gerhardt. Williams, il quale dal 1855 al 1857 si occupava di questi composti, trovava poi che il composto dal catrame è differente da quello preparato colla cincinina, e propose il nome di *leucolina* per la base del catrame. Williams scoprì, oltre a ciò, che tanto la leucolina quanto la chinolina sono sempre miste a varii composti omologhi, dopo che Laurent (1847) aveva già accennato alla natura mista della chinolina.

Secondo Williams, si trovano le seguenti basi nella chinolina greggia.

Chinolina $C^{18}H^7Az$
Lepidina $C^{20}H^9Az$.
Dispolina $C^{22}H^{11}Az$
Tetrarolina $C^{24}H^{13}Az$.
Pentarolina $C^{26}H^{15}Az$.
Isolina $C^{28}H^{17}Az$
Etidina $C^{30}H^{19}Az$.
Validina $C^{32}H^{21}Az$.

Nei trattati, al 1860 anteriori, si trovano delle notizie molto mite sulla chinolina. Le notizie di Runge, di Hofmann ed in parte di Williams si troveranno nell'articolo LEUCOLINA, mentrecchè quest'articolo si occuperà delle notizie di Gerhardt, Bromeis, Williams (in parte), Schiff e Lubavin. È poi da notarsi che Gerhardt e Bromeis lavoravano con una chinolina mista a basi omologhe, mentrecchè Williams e Schiff si servivano della base purificata. Le ricerche sulle basi della serie chinolica avevano acquistato un nuovo interesse dopo che alcune di tali basi furono utilizzate per la preparazione di una materia colorante azzurra (vedi CIANINA).

La chinolina si forma nella distillazione della cincinina, della chinina e della stricnina colla potassa (Gerhardt), e, secondo Williams, la fornisce anche la brucina. Babo poi (1857) ne ottenne una traccia nell'elettrolisi del nitrato di cincinina al polo positivo. Le notizie che la chinolina si formi pure nella distillazione delle basi con colla potassa (Liebig e Woehler), nella distillazione secca dell'acido trigenico (Liebig e Woehler), nella decomposizione del cromato di peloina a 100° (Boedeker) e nella distil-

lazione della berberina cogli idrati di calce e di piombo (Boedeker), hanno bisogno di ulteriore conferma.

Per preparare la chinolina si distilla una parte di cincomina con tre o quattro parti di potassa o soda caustica, aggiungendovisi una piccola quantità d'acqua per scemare l'azione della potassa sulle pareti del vaso, ed è anche a questo scopo che di tempo in tempo si aggiunge un altro poco d'acqua, a misura ch'essa si evapora. Nella distillazione passa prima dell'acqua, poi la massa si gonfia, sviluppa dell'idrogeno, si colora in rosso ed insieme ad acqua passa la chinolina.

Secondo Williams, si ricava fino al 65 per 100 di chinolina greggia, la quale rinchiude ancora del piroolio, delle basi della serie della picolina e degli omologhi della chinolina medesima. Per eliminare il piroolio si satura la chinolina greggia con un acido alquanto allungato e si fa bollire durante più giorni. La mescolanza di basi precipitata poi dalla soluzione acida comincia a bollire verso 150°, per la completa purificazione si vogliono fino a 200 distillazioni frazionate. Al di sotto di 165° passa della lutidina con poca piridina e picolina, la parte tra 171 e 182° rinchiude della cinchinina, la quale si trova pura nel distillato fino 200°. Il distillato tra 216-250° consta in chinolina e lepidina, e quest'ultima insieme alle altre basi omologhe passa di preferenza al disopra di 270°. Per ulteriore purificazione le frazioni di punto di ebollizione costante si trasformano in cloropalladati, questi si purificano con molte cristallizzazioni frazionate e finalmente si separa la base colla potassa. Per la preparazione della così detta cianina o azzurro di chinolina, serve la mescolanza delle basi greggie, che passa sopra 200°.

Riguardo la sola chinolina si può dare le seguenti equazioni per la sua formazione dalla cinina e dalla cincomina:

$$\underbrace{C^{20}H^{22}Az^2O^2}_{\text{cinina}} + 4KHO = \underbrace{2C^{9}H^{7}Az}_{\text{chinolina}} + 2CK^2O^3 + 14H$$

$$\underbrace{C^{20}H^{22}Az^2O}_{\text{cincomina}} + 4KHO + H^2O = \underbrace{2C^{9}H^{7}Az}_{\text{chinolina}} + 2CK^2O^3 + 16H$$

La chinolina rettificata nel vuoto e perciò a bassa temperatura si presenta in forma di un liquido oleoso incoloro, distillata sotto la pressione ordinaria essa si ottiene di color giallo. Ha una densità di 1,084 a 16° allo stato liquido, e di 4,519 allo stato di vapore. Bolle a 238° senza decomporsi se essa è pura, evapora già alla temperatura ordinaria. Ha un odore forte e particolare, rammentando nel tempo medesimo l'essenza di mandorle amare, la cioccolata e le basi dell'olio animale. Il suo sapore è bruciante ed alquanto amaro, pare però che non abbia proprietà vesciche. Si scioglie in tutte le proporzioni nell'alcole e nell'etere, e si mescola cogli olii essenziali. Non è molto solubile nell'acqua, la soluzione però possiede odore e sapore intenso della base, e manifesta reazione alcalina sulla carta di curcuma e di dalia. Secondo Dromeu, la chinolina formerebbe due idrati, un idrato $C^{9}H^{7}Az + 1^{1}/_{2}H^{2}O$ se la base si agita coll'acqua a 0°. Questo idrato si intorbida a 15° e perde H^2O; il residuo di $C^{9}H^{7}Az + 1^{1}/_{2}H^{2}O$ perde l'acqua soltanto al di sopra di 100°.

La chinolina brucia facilmente con fiamma luminosa e fuligginosa, ma si decompone difficilmente se si distilla attraverso della calce sodata riscaldata a rosso. L'acido nitrico fumante non agisce a freddo, ma distrugge la base a caldo. La mescolanza ossidante di bicromato potassico e di acido solforico, secondo Lubavin (1869), non vi agisce neppure alla temperatura dell'ebollizione, col raffreddamento si separano degli aghi di cromato di chinolina. La lucolina viene distrutta in questa circostanza.

Se si fa gocciolare la chinolina in un vaso riempito di cloro secco, allora si forma un olio giallo, forse una chinolina cloro-sostituita, quest'olio si decompone con acqua ed abbandona una sostanza solida bianca, non analizzata (W.). Il bromo forma una tribromochinolina (Lubavin). L'azione prolungata dell'acido solforico fumante dà luogo alla formazione dell'acido solfochinolico (Lubavin).

Anche il cloruro d'acetile agisce energicamente e fa nascere una massa cristallina molto deliquescente, la quale non è stata analizzata (W.).

La chinolina non viene attaccata dalla potassa acquosa bollente o concentrata. Colla potassa fusa si forma una sostanza di colore azzurro verdastro; essa perde il colore se viene sciolta nell'acqua e si trasforma in una massa bruna amorfa. Potassio e sodio non agiscono a freddo sulla chinolina; a caldo si produce una sostanza rossa poco stabile, senza che si sviluppi dell'idrogeno (Lubavin).

Sali di chinolina. — Essi si formano facilmente colla saturazione degli acidi colla base e cristallizzano senza difficoltà. Ordinariamente hanno l'odore della base, ma quest'odore si perde se i sali si ricristallizzano più volte. La chinolina assorbe il gas cloridrico in grande quantità e con riscaldamento; al raffreddamento la massa si rappiglia in aghi bianchi di *cloridrato* $C^{9}H^{7}Az,HCl$ (Dumas).

Il *nitrato*, $C^{9}H^{7}Az,AzHO^{3}$, si forma sotto l'azione dell'acido nitrico concentrato, e cristallizza dalla soluzione alcoolica bollente in aghi bianchi, inalterabili a 100° (W.).

Il *solfato* forma degli aghi bianchi, concentricamente riuniti e facilmente solubili nell'acqua e nell'alcole (Gerhardt).

Il *bicromato* $C^{20}H^{12}N_2O_7$, $2CrO_3$ Ar, si precipita in forma resinosa, se si mescola la base con un eccesso di acido cromico sciolto nell'acqua, la massa resinosa diventa fra poco cristallina, si scioglie nell'acqua bollente e cristallizza in aghi di color d'oro, che si decompongono con detonazione a temperatura elevata (W.).

Il *bromalato* $C^{20}H^{12}N_2 C^{10}HBr^3O^4$, si ottiene se si sciolgono 3 parti di chinolina e 2 di acido bromico nell'acqua bollente. Al raffreddamento si forma una massa bianca cristallina, la quale si ricristallizza più volte dall'alcole. Aghi setacei bianchi, che si decompongono a 100° perdendo del bromoformio (W.).

Il *tannato* è un precipitato bianco fioccoso, solubile nell'acqua e nell'alcole (Gerhardt).

Acido solfochinolico, $C^{18}H^6SO^3H_2O$ Ar $C^{18}H^7Ar + SHO^4 - HO$ Laiserin 1869. — Si forma se la chinolina si riscalda durante più giorni con un eccesso di acido solforico fumante sul bagno marin. Si allunga poi coll'acqua e si satura colla barite, al raffreddamento della soluzione, filtrata dal solfato baritico, cristallizza il sale baritico in monoclini, della composizione $(C^{18}H^6Ar\ SO^3)^2Ba$. Da questo sale si prepara l'acido libero, decomponendo la soluzione acquosa calda colla quantità calcolata di acido solforico. L'acido cristallizza dalla soluzione acquosa bollente in grandi cristalli senza acqua di cristallizzazione, facilmente solubili nell'alcole, insolubili nell'etere. Questo acido è un composto molto stabile. Il sale argentico cristallizza in aghi poco solubili nell'acqua. L'acido fuso colla potassa sviluppa chinolina e dà luogo alla formazione di una massa nera amorfa.

Il bromo decompone la soluzione acquosa calda liberandone dell'acido solforico.

Tribromochinolina $C^{18}H^4Br^3Ar$. — Nasce nell'azione dei vapori di bromo sulla chinolina. Il prodotto greggio della reazione cristallizzato dall'alcole conduce ad aghi setacei incolori, fusibili a 173-175°. Essi sono insolubili nell'acqua, e si sciolgono poco nell'alcole freddo. La tribromochinolina si scioglie facilmente negli acidi cloridrico e solforico concentrati, ma un eccesso di acqua la precipita nuovamente quasi precipitato bianco voluminoso. La soluzione alcoolica calda non viene decomposta dall'acido d'argento. Nella fusione colla potassa si forma la stessa materia azzurra, la quale di anche la chinolina nelle stesse circostanze.

Nella decomposizione della soluzione dell'acido solfochinolico col bromo si forma una bromochinolina, racchiudendo poi di tre atomi di bromo (Laiserin 1869).

Derivati metallici della chinolina.

La base si combina direttamente coi sali di molti metalli pesanti e forma dei composti ben cristallizzati, se tali composti si sciolgono nell'acido relativo, allora nascono dei doppiosali, chinoline metalliche. Sono particolarmente cloruri, bromuri e ioduri che formano questi doppiosali. Il cloroplatinato, cloruroto e cloromercurato sono già descritti da Gerhardt e Bromeis, poi tardi Williams analizzò alcuni altri di questi composti (1855-58), ed un altra serie fu descritta da Schiff (1863).

Cloruro di zinco-chinolina, $ZnCl^2$ $2C^{18}H^7Ar$. — Si precipita in cristalli bianchi quando si agita una soluzione del cloruro colla chinolina e cristallizza dall'acqua calda in prismi monoclini. Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico e la soluzione di colla evaporazione deposita aghi incolori del doppiocloruro $ZnCl^2$, $2C^{18}H^7ArCl$. I ioduri di zinco ed i sali di cadmio si comportano nello stesso modo, fu analizzato p. e., un ioduro CdI^2,$2C^{18}H^7Ar$ (Schiff). Un doppiocloruro $CdCl^2$,$2C^{18}H^7ArCl + 2HO$ (anche a 100°) è stato descritto da Williams.

I sali di rame precipitano la chinolina e danno dei composti cristallini di colore azzurro verdastro. Un doppiosolfato col rame non si potè ottenere (Schiff).

Nitrato di mercurochinolina, $HgAr^2O^6$,$2C^{18}H^7Ar$. — È poco solubile nell'acqua bollente, ma esso si scioglie nell'acido nitrico e cristallizza da questa soluzione in aghi lunghi senza formare un doppiosale. La potassa non lo decompone a freddo, ma lo fa sciogliere; a caldo invece si decompone a poco a poco; il sale ammoniaco, si resinifica ed una parte della chinolina si separa. Il sale perde la metà dell'acido, se esso si fa bollire durante quattro ore coll'acqua (Schiff).

Il percloruro mercurico dà colla base un precipitato bianco, il quale si scioglie a caldo e cristallizza col raffreddamento in forma di scagliette risplendenti (Gerhardt, Bromeis).

Il nitrato di mercurochinolina si presta alla doppia decomposizione coi sali alcalini ed in tal modo possono prepararsi altri sali mercurochinolici. Meglio ancora si presta l'*acetato* di mercurochinolina, il quale si ottiene sciogliendo della chinolina in una soluzione di acetato mercurico. Il nuovo acetato è solubilissimo e non cristallizza, ma la soluzione concentrata serve benissimo per trasportare il complesso $C^{18}H^7ArHg$ in altri composti per via di doppia decomposizione. In tal modo si ottennero il cloruro, il bromuro, l'ioduro, il solfato, il cromato, ecc. (Schiff).

Il *cianuretto di mercurochinolina*, $HgCy^2$ $2C^{18}H^7Ar$, ottenuto coll'addizione diretta dei componenti, cristallizza in lunghi aghi incolori e solubili nell'acqua. Schiff fece in questa occasione l'osservazione che

la chinolina si combina anche col cloruro, se quest'ultimo si fa passare attraverso una soluzione alcoolica della base. La soluzione imbrunisce e si scalda leggermente. Non gli riuscì di ottenere un composto cristallino.

Cloruro di platosochinolina, $PtCl^2,2C^9H^7Az$. — Nasce in forma di una polvere gialla, se si scioglie il protocloruro di platino nella base riscaldata. Coll'azione dell'acido cloridrico tal composto si trasforma nel doppio sale $PtCl^2,2C^9H^7Az,HCl$ (W.).

Un doppio cloruro col *protocloruro di palladio* si ottiene parimente coll'unione diretta. Cristalli brunei, poco solubili nell'acqua, della composizione

$PdCl^2,2C^9H^7Az$ (Williams).

Il *cloroplatinato*, $PtCl^2,2C^9H^7AzCl$, è stato esaminato da Gerhardt, da Bromeis e da Williams. Esso si ottiene facilmente se una soluzione di cloridrato di chinolina si precipita col percloruro di platino. Il precipitato giallo si scioglie a 15° soltanto in 900 p. d'acqua, ma è molto più solubile nell'acqua bollente, e questa ultima soluzione lo deposita col raffreddamento in bellissimi cristalli aghiformi di color d'oro.

Il *cloroaurato*, $AuCl^3,C^9H^7AzCl$, osservato già da Gerhardt, fu analizzato da Williams, il quale l'ottenne in forma di aghi giallastri, poco solubili nell'acqua.

Il *cloruro di bismuto* si unisce colla chinolina riscaldata, ed il composto trattato coll'acido cloridrico si trasforma in un doppiocloruro $BiCl^3,3C^9H^7AzCl$, il quale può anche prepararsi coll'unione diretta dei due cloruri. Cristallizza dall'acido cloridrico bollente in prismi rombici, fusibili senza decomposizione (Schiff).

L'unione diretta della base col *tricloruro di antimonio* dà i due composti

$SbCl^3,3C^9H^7Az$ e $SbCl^3,C^9H^7Az$.

Il primo non è cristallino, ma il secondo cristallizza col raffreddamento della massa fusa. Dopo più fusioni la sostanza non si raggruppa più in cristalli, ma in una massa vetrosa alquanto colorata. Dalla soluzione nell'acido cloridrico caldo cristallizzano degli aghi lunghi setacei di un doppiocloruro della composizione $SbCl^3,C^9H^7AzCl$ (Schiff).

Anche il tricloruro d'arsenico si combina colla chinolina, ed il nuovo composto può anche formare un doppiocloruro bianco e cristallino.

Il percloruro di stagno si riscalda colla chinolina, e dà nascimento ad un composto cristallino bianco. Se esso si tiene per qualche tempo in fusione, allora il composto imbrunisce e non cristallizza più distintamente. L'acido cloridrico bollente lo scioglie, e per raffreddamento cristallizzano bellissimi aghi lunghi rappresentanti del doppio cloruro $SnCl^4,2C^9H^7AzCl + 2H^2O$. L'acqua regia, allungata del suo volume d'acqua, non distrugge il composto. L'acqua di cristallizzazione se ne va già sopra l'acido solforico. Il sale puro è senza odore, ma comincia a sviluppare un poco di chinolina al disopra di 100°. La perdita a 100° non supera 0,6 per 100 (Schiff).

Derivati alcoolici

La chinolina è una monoammina terziaria e non rinchiude più idrogeno da sostituirsi con radicali alcoolici. Williams, il quale studiava (1855) l'azione degli ioduri di metile e di etile, ottenne come risultato la riunione diretta dell'ioduro colla base, cioè la formazione di un ioduro d'ammonio sostituito.

Metilochinolina. — La base riscaldata coll'ioduro di metile a 100° dà dopo poco tempo, dei cristalli di ioduro di metilochinolina, C^9H^7Az,CH^3I, la cui soluzione trattata con ossido argentico produce un liquido alcalino poco stabile, nella decomposizione a caldo si formano delle colorazioni rosse ed azzurre molto intense. Il cloruro di metilochinolina, preparato colla saturazione del liquido alcalino coll'acido cloridrico, dà col percloruro di platino un cloroplatinato $PtCl^4,2Az\left\{\begin{matrix}C^9H^7\\CH^3\end{matrix}\right\}Cl$, il quale, essendo poco solubile, si precipita.

Etilochinolina. — L'ioduro corrispondente, C^9H^7Az,C^2H^5I, si ottiene come il composto metilico e cristallizza in cubi più solubili nell'acqua che nell'alcole. Coll'ossido d'argento si produce parimente un composto alcalino, il quale sprigiona l'ammoniaca dal suo cloridrato, e precipita i sali di piombo, di ferro, di rame e di mercurio. Col cloruro di platino si forma un cloroplatinato $PtCl^4,2Az\left\{\begin{matrix}C^9H^7\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Cl$.

La soluzione alcalina riscaldata sul bagno maria si colora in rosso chermesino, poi in verde e finalmente in azzurro. Anche l'ioduro si colora in rosso cupo a 100°. Il solfato preparato colla mutua decomposizione dell'ioduro col solfato argentico, evaporato a 100°, mostra queste colorazioni e si dissecca finalmente in una massa di colore di rame. Questa massa si scioglie nell'acqua con color rosso chermesino, il quale passa a rosso scarlatto cogli acidi, ed a color rosso coll'ammoniaca. La potassa dà un precipitato violetto poco solubile nell'acqua, ma solubile con color rosso nell'alcole. Il precipitato si scioglie nell'acido cloridrico, e questa soluzione dà un cloroplatinato, il quale non è più cloroplatinato d'etilochinolina.

Hofmann descrisse più tardi (1857) una serie di reazioni colorate [illegible] osservarono se il prodotto dell'azione dei [illegible] di metile e di etile sulla chinolina si decompone colla potassa e se si riscalda poi il residuo resinoso violetto. Queste reazioni, attri-

basse da Rabe a certi composti chiamati *metilerosina* ed *etilerosina*, sono senza dubbio identiche colle reazioni ottenute da Williams mediante i prodotti di decomposizione della metilechinolina e della etilechinolina.

Queste decomposizioni sono state studiate più esattamente per l'andochinolina (Williams, 1860), e durano ancora alla produzione dell'azzurro di chinolina o cianina.

Amilerosinolina — L'iodoro d'amile agisce a 100° sulla chinolina, e l'iodoro che si forma si comporta coll'ossido d'argento e cogli altri reattivi in un modo perfettamente analogo a' composti metilici ed etilici. La soluzione dell'iodoro di mercurochinolina bollita con ammoniaca dà una materia colorante violetta. Se invece si fa bollire l'iodoro con una quantità di potassa non sufficiente per la decomposizione di tutto l'iodoro, allora si forma la materia colorante azzurra, conosciuta col nome di cianina. Anche la lepidina omologa colla chinolina, dà una tale sostanza colorante, ma le basi isomeriche del catrame (verse detta leucolina) non la danno col metodo indicato.

Riguardo la preparazione e la composizione dell'azzurro di chinolina e di lepidina, vedi CIANINA.

CHINOMETRIA (*chim. anal.*) — La preparazione degli alcaloidi contenuta nelle corteccie di china ne determina il valore medicinale come febbrifugo e l'industriale come sorgente della chinina, di cui a tutti è nota quanto sia estesa e continua l'uso. Ma nelle corteccie di china due sono gli alcaloidi prevalenti, la chinina e la cinconina, e vi hanno chinine come le gialle, in cui predomina la chinina, altre, come le grigie, in cui è la cinconina in quantità maggiore. I saggi che si fanno sulle corteccie di china possono avere sul tempo e di riconoscere il totale degli alcaloidi in complesso, ovvero soltanto il più utile dei due, cioè la chinina, per cui diremo dei processi relativi ad ambedue gli scopi. Circa alla determinazione degli alcaloidi in totale si ha il metodo di Henry, il quale consiste nel precipitare gli alcaloidi da una decozione di china col mezzo di una soluzione titolata di tannino.

Altro metodo consiste nell'esaurire la corteccia polverizzata con acqua acidulata e precipitare il liquido con latte di calce. A tale effetto si prendono 5 gr. di corteccia polverizzata, si trattano con acido cloridrico diluito, si filtra, si lava il residuo con una mescolanza di alcole e di un poco del detto acido, indi si stempera nella soluzione bruna un poco di idrato di calce, tanto che rimanga quasi scolorita. Si raccoglie il precipitato sopra un filtro e si lava con alcole. Nella soluzione alcoolica si avranno gli alcaloidi in istato libero, si dovranno neutralizzare con acido cloridrico, diluire con acqua e scacciare l'alcole col mezzo dell'evaporazione.

Ammoniaca l'estratto è ridotto alla quantità di 15 a 16 grammi, si aggiunge ammoniaca caustica, che ne precipita gli alcaloidi, i quali poi si raccolgono sul filtro, si lavano con acqua fredda, si seccano e si pesano. Se la soluzione alcoolica fosse troppo colorata, si dovrà trattare col mezzo del carbone animale.

Lodeiner e Schartes dettero la preferenza alla potassa diluita per estrarre l'alcaloide fatta coll'acqua caustica, affine di separarne meglio il tannino ed il rosso cinconico.

Altro metodo consiste nel prendere 1 dramma (3gr,6) di corteccia finamente polverizzata e farla bollire con 1 oncia (28gr,8) di acqua e 1/2 dramma (1gr,8) di acido acetico moderato. Si filtra il liquido, si fa bollire il residuo con un quarto di acido acetico diluito, e questo pure si filtra e si lava la polvere che è sul filtro, si evaporano insieme i liquidi fino a secco a bagno-maria, si ridissolvono l'estratto con un poco d'acqua, e si evapora di nuovo per iscacciare tutto l'acido acetico libero. Si ripiglia il residuo con alcole assoluto e carbone animale, e si filtra il liquido scolorito, coprendo con acqua il carbone che serve per decolorare. Si aggiungono al liquido alcune goccie di acido cloridrico, indi una soluzione di cloruro di platino finchè si produca intorbidamento. Si prende un filtrino pesato, vi si getta sopra il misto di cloroplatinato di chinina e di cinconina, si secca e si pesa. Il sale platinico di chinina conterrà 41,3 per 100 dell'alcaloide e quello di cinconina 43,0 per 100. (Delfino)

Un altro metodo consiste nel prendere 100 grammi di corteccia dura china da assaggiare, polverizzarla accuratamente e bollirla per mezz'ora con acido cloridrico molto diluito, si filtra e si ripete l'operazione sul residuo indiscolorito, si filtra di nuovo e si lava con acqua il residuo, si evaporano i liquidi a secco in bagno-maria e si ridissolve l'estratto in acqua debolmente acidulata, con che la maggior parte del rosso di cinconina rimane non disciolto. Si filtra, si evapora concentrando a piccola massa, si precipitano gli alcaloidi coll'ammoniaca, si lava il precipitato con acqua fredda su filtro pesato, indi si secca e si pesa.

Un'altra maniera consiste nel prendere 30 gr. di corteccia polverizzata, digerirla con 150 gr. d'acqua mescolata coll'acido cloridrico, filtrare per pannolino e spremere il residuo e ripetere la digestione della materia indiscolorita per tre volte con 120 grammi di acqua pura acidulata. Si concentrano i liquidi insieme a bagno-maria fino a rimanenza di 180 gr. e si precipitano gli alcaloidi con soda caustica finchè il liquido manifesti reazione alcalina. Indi si sopraccarica con acido acetico, con che si separa il rosso cinconico, si filtra il liquido, decantato quasi il liquido, e si riprecipita il filtrato con soda caustica,

si lascia a sè il precipitato per un giorno, acciò bene si deponga; si decanta il liquido, si raccoglie il precipitato su feltrino e si lascia bene sgocciolare, si lava replicatamente il precipitato sul feltro col cloroformio, e si raccoglie in cassulina pesata il cloroformio che passa; si ripete l'operazione del cloroformio per tre volte, raccogliendo ciascun liquido nella cassolina precedente; si svapora a secco, e il peso del residuo rappresenterà quello degli alcaloidi misti.

Buchner procedette nel modo seguente: fece bollire per mezz'ora 30 gr. di china polverizzata con 350 gr. di acqua, a cui aggiunse 2 gr. di acido solforico, feltrò il liquido e lo precipitò coll'ammoniaca o col carbonato di soda. Raccolse il precipitato sul feltro, lo lavò con acqua fredda, lo spremette fra carta bibula e lo seccò nella stufa. Il saggio può essere compiuto in due ore, ma non dà che risultati approssimativi.

Rabourdin prese 20 gr. di china polverizzata e li esaurì per ispostamento con acqua acidulata, fino a che il liquido uscente dall'apparecchio apparisse incoloro ed insipido. L'acqua acidulata componevasi di 1 chilogr. d'acqua stillata e 20 gr. di acido cloridrico. Aggiunse nella soluzione da 5 a 6 gr. di potassa caustica e da 10 a 15 gr. di cloroformio, ed agitò replicatamente, lasciando poi il liquido in quiete. A termine di mezz'ora il cloroformio si depose quasi pastoso, portando seco gli alcaloidi. Si decanta l'acqua alcalina, si lava il cloroformio con acqua pura e indi si svapora a bagno maria, nel residuo si hanno gli alcaloidi. Talvolta vi è in mescolanza molto di rosso cinconico, che fa d'uopo separare: in allora si ridisciolgono gli alcaloidi dell'acido cloridrico diluito, si aggiunge ammoniaca a poco a poco, finchè la materia colorante appaia interamente deposta, e si vegga qualche fiocco bianco, si feltra e si aggiunge al liquido nuova ammoniaca per precipitare gli alcaloidi.

Maitre descrisse un processo che è di pronta esecuzione. Si fanno bollire per due ore 10 grammi di china contusa con 125 gr. d'acqua, cui si aggiunse 1gr,50 di acido cloridrico; si feltra, si rinnova la decozione con le dette dosi di acqua e di acido, avvertendo (come anche nella prima) di aggiungere acqua di mano in mano che svapora; si uniscono le due decozioni e si concentrano a metà volume, si trattano con un lieve eccesso di calce idrata, indi si raccoglie accuratamente il precipitato e si secca a 100°, poi si dibatte più volte con etere anidro in recipiente ben chiuso. L'etere fornisce la chinina quasi bianca, mentre la parte indisciolta, ripigliata con alcole di 0,90, fornisce la cinconina.

La solubilità della chinina nell'etere anidro e la insolubilità della cinconina nel medesimo danno mezzo di separare i due alcaloidi, quand'anche si eseguisca uno dei processi descritti in precedenza di quello di Maitre.

Glenard e Guillermond fecero conoscere un processo volumetrico pel dosamento degli alcaloidi nella china. Si prendono 10 gr. di china polverizzata e si inumidiscono con acqua calda; dopo alcuni minuti vi si aggiungono a poco per volta 10 gr. di calce idrata e secca, e tanto d'acqua da farne una pasta. Si scacia poi l'acqua al bagno maria, finchè la polvere non aderisca più al pestello, e s'introduce nel tubo digestore A (fig. 30), sopraversandovi un dato volume di etere puro ed anidro. Il digestore ha

Figura 30.

la capacità di 150 centim. cubi all'incirca e due aperture di diametro disuguale, le quali si chiudono esattamente con sovero. La proporzione dell'etere è di 100 centim. cubi, e si deve agitare vivamente. Dopo un quarto d'ora si apre la chiavetta R, affinchè il liquido etereo possa colare a basso. Detta chiave serve da feltro, poichè la parte che è introdotta nel digestore A si allarga ad imbuto, sugli orli del quale si stende un disco di carta da feltro, che vi si ferma col mezzo di un anello metallico. Dalla parte opposta si restringe a punta, la quale s'innesta nella pipetta B, attraversando un sovero con cui è chiusa al di sopra. Siccome la pipetta deve ricevere il liquido etereo senza perdita, fu detta *collettore*;

graduata e porta una minore chiavetta e al basso, sino che si può misurare esattamente una data quantità di liquido da misurare. Il depositare e il rallentare succede dopoché come si vede nella figura si apre la chiave B e si stura lentamente al di sopra perchè l'aria possa sfuggirne, il liquido stesso filtra per la carta e passa limpido se dapprima fosse torbido si dovrebbe rimeggiare separatamente la porzione non chiara, schiudendo la chiavetta e. È manifesto che il sovero sul è tappato la bocca del collettore B, non deve essere calcato troppo strettamente, acciò l'aria possa avere sfogo mentre il liquido discende. I 100 centim. c. dell'etere contengono tutta la chinina dei 10 gr. della sorbecina posta in maggior od altra rimane che farne il documento. A tale effetto si riempiono la bottiglietta 20 centim. c. della soluzione eterea, vi si aggiungono 10 centim. c. di acqua contenente 3gr. 02 di acido solforico monidrato per litro cioè 0gr. 302 dell'acido per 10 centim. c. dell'acqua adoperata, quantità occorrente per trasformare in solfato solubile tutta la chinina contenuta nei 20 cent. c. dell'etere, supposto che la china esplorata porti 50 gr. di chinina per chilogr.

Si deve chiudere con forza e più volte la bottiglietta, acciò l'etere e l'acqua si possano mescolare intimamente. La chinina passa nell'acqua acidulata trasformandosi in solfato neutro, viene neutralizzata una proporzione di acido corrispondente al bicarbonato trovato la chinina per dosare la chinina decorsa, si prende dell'acqua ammoniacale debole preparata in modo da misurare uguali volume dell'acqua acidulata che fu posta in opera nella reazione. Se versa l'acqua nella capsula C, la quale deve essere divisa in 100 gradi, ed ogni grado deve corrispondere ad 1/100 di centimetro cubo. Si sottopone alla capsula C la bottiglietta contenente l'etere e l'acqua acidulata dopo che vi fu introdotta qualche goccia di tintura di legno del Brasile si apre la pinzetta e l'acqua ammoniacale cade a goccia a goccia, attraversando la strato etereo nella bottiglietta e mescolandosi col liquido acquoso. Se chiude la pinzetta non appena si vede che il color giallo tendente della tintura del legno del Brasile passa al rosso violaceo, il che significa che la reazione sarà compiuta, secondo l'acido solforico tolto saturato, e che si potrà non leggere reazione alcalina. È da avvertire che la quantità di acido solforico non 10 centim. c. dell'acqua acidulata è di doppio di quanto occorre per saturare 0gr. 1 di chinina, di modo che corrisponde a 0gr. 1 di chinina che ciascun grado corrisponde a 2 milligrammi di chinina.

Charles pubblicò nell'agosto di quest'anno (1870) un nuovo metodo chinometrico, che parrebbe preferibile ai descritti, e che noi riferiremo. Intendendo che l'esperienza dunque se veramente si debba anteporre agli altri.

Si prende corteccia di china e si riduce in polvere fina, tanto che attraversi il setaccio senza residuo. Se ne pesano 20 gr. e si mescolano intimamente in mortaio con 6 gr. di nitrato di calce disciolto in 25 gr. di acqua. Se ne ha una pasta, che si stende sopra un piatto e si pone a secare all'aria e al bagno maria secondo la stagione. Dacchè avrà tutta la umidità apparente, si mescola e si versa in mortaio entro alunga chiusa al fondo con un tappo di sughero bucato, poi vi si aggiunge del cloroformio in più volte, il quale scaverà attraverso il tappo. Complessivamente bastano 150 gr. di cloroformio per lavare tutta la chinina. Di tempo in tempo si mescola e si rimetterà una guarnita al vetro e si porrà a evaporare per consumare le basi residue di alcaloide. Lasciato il residuo indurito si spostarà con acqua il cloroformio di cui è imbevuto indi, raccolti i liquidi cloroformici in una capsula si evaporano a bagno maria. Gli alcaloidi rimangono dalla evaporazione e devono essere stemperati a freddo in più volte con 10 a 15 centim. c. di acido solforico a 0.1. Versando il liquido sopra fiocco bagnato la solvente passerà incolore, mentre rimarranno nel fiocco le materie resinose. Si aggiungerà fino all'abolizione, e a tal punto gli si aggiungerà dell'ammoniaca, in modo che rimanga una reazione sensibilmente acida. Tutta la chinina cristallizza in istato di solfato, si raccoglie su filtro doppio, si lavia opportunamente, si mescola l'acqua madre che la imbeve con qualche goccia di acqua pura, si opera e si secca tra carta bibula, indi si pesa. Gli altri alcaloidi della china rimangono nelle acque madre, d'onde possono essere separati per via di precipitazione.

L'autore osserva che è un processo speditivo e sicuro, purchè si abbia acquistato la pratica nell'esperienza, ed aggiunge che mentre col processo di Rabourdin si ottenne 23 grammi di solfato di chinina da 2000 parti di china gialla (varietà A) e 22.20 col processo di Mayer, col suo ne ricavò 24.55, similmente operando sopra altra china gialla (varietà B) col processo di Rabourdin ebbe 19.60 di solfato di chinina col processo di Mayer 20.25, e col suo processo 21.25.

CHINONE E SUOI DERIVATI (GENERALITÀ SUL) *chinone gas.* — *Cenni sulla costituzione dei corpi del gruppo chinonico e formole relative.* — Quando l'acido chinico, Wohlrauch (1838) ottenne con sostanza che dice chinone, oggi di tutti chinone chinone ($C^{12}H^{8}O^{4}$) che la profondamente studiata da Wöhler. Una delle principali proprietà di questo corpo è quella di fissare due atomi di idrogeno, per dar luogo all'idrochinone ($C^{12}H^{10}O^{4}$) il quale per ossidazione perde 2 atomi di idrogeno e rigenera il chinone. Molti sono i corpi che si possono derivare dal chinone, e tutti insieme formano il così detto gruppo *chinonico*. Per trovare la relazione che passa tra la

sostanza primitiva e le altre cui può dare origine, si sono formulate diverse ipotesi, la men recente delle quali ammetteva che il chinone fosse l'idruro di un radicale ($C^6H^4O^2$), e perciò si rappresentava colla formola ($C^6\overset{\shortparallel}{H^4}O^2,H^2$); ma poichè questa ipotesi non poteva dar conto della parentela che passa tra il chinone e l'idrochinone, ben presto si abbandonò. A. Naquet considerò il chinone come un'aldeide di secondo grado, derivante dal glicole incognito $C^6H^4O^2$ per la eliminazione di 4 atomi d'idrogeno, e l'idrochinone un'aldeide di primo grado proveniente dallo stesso glicole per la eliminazione di 2 atomi di idrogeno soltanto.

Oggi universalmente si ritiene, con Kékulé e Graebe, il chinone quale derivato della benzina, in cui due affinità del gruppo carbonico sono soddisfatte da due di veri atomi di ossigeno tra loro uniti in modo da saturare reciprocamente una delle proprie unità di combinazione. Tale teoria insegna a riconoscere nell'idrochinone uno degli isomeri della biossidrobenzina, in cui due gruppi di ossidrile sostituiscono due atomi di idrogeno della benzina di due luoghi attigui, quindi i due corpi si rappresentano con le formole seguenti:

$$\underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>}_{\text{chinone}} \qquad \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{idrochinone.}}$$

In favore di questa maniera di vedere, secondo la quale il chinone altro non è che benzina di cui due atomi d'idrogeno sono sostituiti dal gruppo $(O-O)''$ sta l'azione del percloruro di fosforo sul chinone tetraclorato. Se si suppone che i 2 at. di ossigeno del chinone tetraclorato vengano sostituiti da 4 at. di cloro, si vede tosto che 2 at. di questo resterebbero disegnati dalla molecola, e dovrebbero perciò divenir liberi. Di fatti il cloruro di fosforo reagendo sul chinone perclorato non dà luogo al composto C^6Cl^8, ma sibbene alla benzina esaclorata C^6Cl^6:

$$\underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>}_{\text{chinone tetraclorato}} \qquad \underbrace{C^6Cl^6\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{benzina esaclorata.}}$$

Un altro fatto che conferma la medesima ipotesi si ha dalla maniera colla quale gli ossidanti si comportano sopra gli idrochinoni eteriati o acetilici. È noto che gli agenti ossidanti con molta facilità trasformano l'idrochinone in chinone togliendogli 2 at. di idrogeno. Ma se questi 2 at. di idrogeno sono sostituiti dai gruppi etile C^2H^5, o acetile C^2H^3O, certamente bisognerà distruggere questi ultimi per trasformare il residuo della molecola in un composto chinonico, e l'esperienza ha dimostrato che i corpi

$$\underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O\ C^2H^5\\O\ C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{chinone diettiletraclorato}} \quad e \quad \underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O\ C^2H^3O\\O\ C^2H^3O\end{matrix}\right.}_{\text{chinone diacetiletraclorato}}$$

non si trasformano in idrochinone tetraclorato che per l'azione degli ossidanti energici (Graebe).

Come gli ossidanti convertono l'idrochinone in chinone, i corpi riduttori trasformano il chinone in idrochinone, e ciò è reso manifesto dalle formole che stanno sopra; ma ove la ossidazione di una, e la riduzione dell'altra sostanza non sia completa, si forma un nuovo corpo, che si produce anche per la diretta combinazione del chinone e dell'idrochinone, e che dicesi chinidrone o idrochinone verde, e si rappresenta con la formola

$$\begin{matrix}C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}>.$$

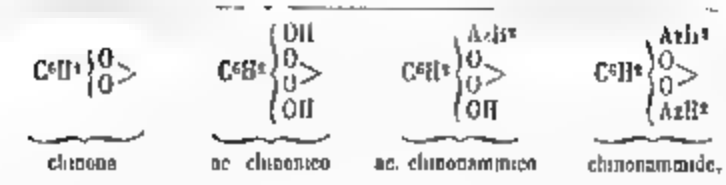
Per la diretta azione del cloro e del bromo non si è ottenuto fino ad ora alcun prodotto sostituito dall'idrochinone; invece con facilità i prodotti di sostituzione del chinone possono aversi, e questi per azione riduttiva o per idrogenazione si possono trasformare nei prodotti sostituiti dell'idrochinone. Cosicchè possono prepararsi derivati clorosostituiti contenenti da 1 fino a 4 atomi di cloro tanto dal chinone quanto dall'idrochinone, e di ambedue si conosce anche il prodotto tetrabromato.

Il tetraclorochinone (cloranile) presenta la notabile proprietà di scambiare con facilità due atomi di cloro con due gruppi di ossidrile o del residuo dell'ammoniaca, oppure di un gruppo del uno e dell'altro nello stesso tempo; per tal modo dal tetraclorochinone cogli alcali si ottiene l'acido cloranilico, e con l'ammoniaca si ha acido cloranilammico o cloranilammide, secondo la durata dell'azione. La costituzione dei tre nuovi derivati è rappresentata dalle formole

$$\underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>}_{\text{tetraclorochinone (cloranile)}} \qquad \underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\\O\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. cloranilico}} \qquad \underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\O\\O\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. cloranilammico}} \qquad \underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\O\\O\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{cloranilammide.}}$$

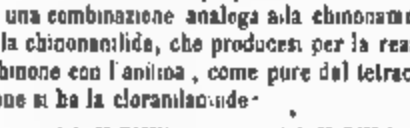
Parimente dal tetrabromochinone (bromanile) si ottengono gli acidi bromanilico e bromanilammico, come la bromanilammide.

Parrebbe probabile che per sostituzione inversa e per altro modo qualsia si dovessero avere da tutti questi prodotti clorati i seguenti composti:



chinone — ac. chinonico — ac. chinonamidico — chinonamide.

ma non sono stati ancora preparati. Si conosce tuttavia una combinazione analoga alla chinonamide, ed è la chinonanilide, che producesi per la reazione del chinone con l'anilina, come pure dal tetracloro-chinone si ha la cloranilamide:



chinonanilide — cloranilamide.

Omologhi del chinone.

Il florone $C^6H^4O^2$ ed il timoile $C^{10}H^{14}O^2$ si comportano nelle reazioni chimiche come il chinone e perciò si considerano come suoi omologhi. Del secondo, per esempio, si conosce il derivato corrispondente a l'idrochinone e quello che corrisponde al chinidrone.

Chinone	$C^6H^4O^2$	*Timoile*...	$C^{10}H^{14}O^2$
Idrochinone .	$C^6H^6O^2$	*Timoitolo*	$C^{10}H^{16}O^2$
Chinidrone.	$C^{12}H^{10}O^4$	*Timeide* ...	$C^{20}H^{24}O^4$

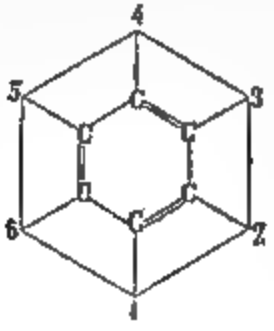
Come dalla benzina deriva il chinone, nel modo stesso (cioè per sostituzione di (O^2) a H^2) deriva dalla naftalina (C. Graebe, 1869) una sostanza somigliante al chinone, che ha ricevuto il nome di naftachinone, di cui si sono già preparati alcuni prodotti clorosostituiti e nel modo stesso dall'antracene deriva l'antrachinone (Graebe, 1870).

Benzina....	C^6H^6	*Naftalina*	$C^{10}H^8$	*Antracene*	$C^{14}H^{10}$
Chinone....	$C^6H^4\{^{O}_{O}>$	*Naftachinone* ...	$C^{10}H^6\{^{O}_{O}>$	*Antrachinone*...	$C^{14}H^8\{^{O}_{O}>$.

Ma di ognuno di questi omologhi sarà tenuto discorso a suo luogo.

Isomeria dell'idrochinone.

Oltre l'idrochinone, $C^6H^6O^2$, vi sono due altre sostanze che hanno la stessa composizione, cioè la resorcina e la pirocatechina. La teoria di Kékulé circa le sostanze aromatiche prevede appunto la esistenza di tre isomeri della benzina biossidrilica, a seconda del luogo che occupano i due atomi de l'idrogeno sostituito del gruppo ossidrile. Nella figura qui appresso le sei affinivalenze del nucleo carbonico in proiezione sono rappresentate dai vertici di un esagono regolare, e sono contrassegnati coi numeri 1, 2, 3 ... 6 i luoghi occupati dai sei atomi di idrogeno della benzina (Koerner).



La sostituzione di 2(OH) a 2H non può dar luogo che a tre modificazioni della biossidrilbenzina: cioè, possono darsi le tre seguenti combinazioni:

1° posti degli atomi di H sostituiti dall'OH			1 2
2°	»	»	1 3
3°	»	»	1 4

giacchè 1.5 sarebbe uguale ad 1.3; 1.6 ad 1.2. L'idrochinone corrisponde appunto, come è già detto fin da principio, alla combinazione 1.2.

I tre isomeri della benzina biossidrilica corrispondono ad altrettante serie di derivati bisostituiti, e precisamente

L'idrochinone appartiene alla serie degli *orto derivati*.
La resorcina » » dei *paraderivati*
La pirocatechina » » dei *metaderivati*.

Gli *orto derivati* (1.2) sono quei prodotti di sostituzione che il più spesso resultano dall'azione diretta dell'elemento sostituente; i *paraderivati* (1.3) corrispondono alla paranitroanilina, ai *metaderivati* (1.4) appartiene l'isonitrofenolo (Körner).

Anche gl'isomeri del chinone verranno descritti ognuno al suo posto respettivo.

L'ombelliferone però, sebbene abbia la stessa composizione centesimale del chinone, non è un suo isomero, ma sibbene un polimero, e perciò si rappresenta colla formola $n(C^6H^4O^2)$.

CHINONE, CHINOILE, $C^6H^4O^2$ (Woskresensky, 1838, Wöhler) (*chim. gen.*). — Il chinone fu ottenuto dapprima per l'ossidazione dell'acido chinico

merrè la miscelanza del biossido di manganese con l'acido solforico, e colle stesse mezzo si può ottenere dall'idrochinone, dall'arbutina e dai corpi che possono dare nella loro scomposizione dell'idrochinone. Più tardi si ebbe chinone dall'acido caffetannico dall'estratto dei semi e delle foglie del caffè, come da quelle dell'agrifoglio (*ilex agrifolium* L.) si ottiene per distillazione un liquido che presentava le reazioni del chinone, e lo stesso si ricavò dall'estratto del thè del Paraguay (*ilex paraguayensis*), dalle foglie e dai rami del ligustro (*ligustrum vulgare*), dell'edera (*hedera helix*), dell'olmo, della quercia comune, del leccio (*quercus ilex*), del frassino comune e della *cyclopia latifolia* (Stenhouse).

Molto più importa sapere come anche dalla benzidina, dalla fenoendiammina e dall'anilina si produca, al solito per mezzo della ossidazione (Hofmann), il chinone in considerevole quantità e come, poche anni sono, collo stesso espediente si ottenesse il prodotto medesimo dal fenolo orto-monoamidato ottenuto alla sua volta col fenolo ortonitrato (Körner). Quest'ultima reazione ha offerto l'importante vantaggio di poter direttamente preparare un gran numero di derivati sostituiti del chinone.

Preparazione — In una storta assai spaziosa e con collo larghissimo si riscalda 1 p. di acido chinico con 4 p. di biossido di manganese ed 1 p. di acido solforico, allungato con la metà del suo peso d'acqua; alla storta deve essere unito un recipiente ben raffreddato, e tosto che la reazione comincia si deve togliere il fuoco, perchè la materia rigonfia tanto da compromettere il buon esito dell'operazione, insieme con i vapori dell'acqua distilla il chinone, che cristallizza in parte lungo il collo della storta. In luogo dell'acido chinico si può adoperare chinato di calcio. Il prodotto che è sempre ben piccolo, e si presenta in forma di aghi color d'oro, si distilla una seconda volta con l'acqua; per sublimazione invece non si può avere chinone puro, perchè in parte si trasforma in chinidrone.

Proprietà — Il chinone ottenuto dalla sua soluzione acquosa bollente si presenta in prismi scuri un poco opachi, invece per sublimazione cristallizza in begli aghi color d'oro, trasparenti e lucidi, e dall'etere solforico si ottiene in belle lamine. Fonde a 115°,7, e di nuovo diviene cristallino a 115°,2 (Hesse); nell'acqua però fonde al di sotto di 100°. Esso sublima lentamente ed in piccola quantità anche all'ordinaria temperatura; facilmente volatilizza con il vapore dell'acqua, ed il suo vapore possiede un odore piccante che ricorda quello dell'iodio. Poco si scioglie nell'acqua fredda, assai nell'acqua bollente, nell'alcole e nell'etere, formando soluzioni gialdognole, che colorano la pelle intensamente di bruno. Propinando 0gr,5 di chinone, non produce cattivi effetti sull'organismo (Wöhler e Frerichs), ma nelle orine non trovasi chinone, nè i prodotti delle sue metamorfosi.

Il chinone, esposto alla luce solare, a poco a poco si altera divenendo bruno. La sua soluzione acquosa è sempre bruna, e qualche volta lascia deporre una polvere quasi nera. Aggiungendo alla sua soluzione acquosa della potassa o dell'ammoniaca, essa assorbe ossigeno, si colorisce intensamente di bruno, e poi deposita una materia bruno-nera (Laurent). L'acido nitrico scompone prontamente il chinone, formando un liquido giallo, in cui si trovano acido trinitrofenico, acido ossalico ed un poco di acido cianidrico. L'acido nitrico mescolato con acido solforico lo trasforma in un derivato nitrosostituito, che per riduzione dà un prodotto azotidrico di natura basica (Schoenbrodt).

I corpi riduttori convertono il chinone prima in chinidrone, poi in idrochinone

$$a)\ \underbrace{2\,C^6H^4O^2}_{\text{chinone}} + H^2 = \underbrace{C^{12}H^{10}O^4}_{\text{chinidrone}}$$

$$b)\ \underbrace{C^{12}H^{10}O^4}_{\text{chinidrone}} + 2\,H^2 = \underbrace{2\,C^6H^6O^2}_{\text{idrochinone}} + 2\,(H^2O)$$

L'acido solforoso non agisce sul chinone disciolto, ma in presenza dell'acqua lo trasforma in chinidrone, e coll'aiuto del calore specialmente in idrochinone. Similmente si comportano il cloruro di rame, il solfato ferroso, lo stagno e l'acido solforico, il polo negativo (idrogeno) della pila voltaica. L'acido iodidrico e l'acido solfidrico posti a reagire sul chinone danno origine ad idrochinone, mentre si separa iodio o solfuro. L'acido solfidrico non ha azione sul chinone se è ben secco, ma agendo sul chinone sciolto nell'acqua produce il solfidrochinone, di cui diremo in altro luogo.

L'acido cloridrico allungato scioglie il chinone senza alterarlo, ma l'acido stesso ben concentrato lo fa divenire verde azzurro, e forma più tardi un liquido incoloro che contiene dell'idrochinone monoclorato, come prodotto finale

$$C^6H^4O^2 + HCl = C^6H^5ClO^2.$$

Il prodotto intermedio di questa reazione è il chinidrone monoclorato, o più probabilmente una mescolanza di chinidrone e chinidrone bicloruro.

Il cloro secco anche a freddo converte il chinone in una sostanza gialla e volatile, principalmente costituita da chinone triclorato (acqua regia, come la mescolanza dell'acido cloridrico col clorato potassico, rapidamente lo trasformano in chinone tetraclorato cloranile).

L'anidride solforica e l'acido solforico concentrato lo carbonizzano; l'acido solforico allungato dà luogo ad una materia fioccosa bruna.

La soluzione del chinone è convertita dall'ammoniaca e dalla potassa in un liquido bruno, che coll'evaporazione lascia un residuo nero solubile nell'acqua bollente, da questa soluzione gli acidi fanno precipitare una materia bruna, che all'analisi elementare ha dato quasi la stessa resultanza dell'acido melanico (Woskresensky). Il gas ammoniaco secco converte il chinone in *chinoammide*, con la lessiva di potassa sembra che dia luogo ad *acido chinonico* e si elimini idrogeno (Schoenbroedt). Con la potassa caustica fusa o con calce non si colora in azzurro (Hesse). L'iodura d'etere alla temperatura della propria ebullizione scioglie il chinone senza alterarlo, ma a 115° produce, a contatto di esso, un corpo bianco e cristallino non studiato (Hesse). L'anilina lo converte in chinoanilide.

Il chinone scende nell'acqua da un precipitato giallognolo o gelatinoso con l'acetato di piombo, ma non precipita il nitrato d'argento.

L'acido solfidrico colorisce immediatamente di verde le soluzioni di chinone, producendo un composto solforato che si depone in fiocchi, e che disseccato presenta colore verde di oliva, ed un secondo corpo puro solforato che rimane disciolto (solfidrochinone verde e solfidrochinone bruno di Wöhler).

L'idrogeno fosforato, l'idrogeno arsenicale e l'acido cianidrico non hanno alcuna azione sul chinone.

Derivati sostituiti del chinone.

I quattro atomi d'idrogeno del gruppo carbonico possono essere sostituiti successivamente ad uno ad uno da altrettanti atomi di un radicale monovalente, e perciò si hanno quattro prodotti clorosostituiti del chinone: ma non si conosce che un solo prodotto bromato, e dei nitrosostituiti non se ne è preparato ancora alcuno.

Prodotti clorosostituiti

Questi prodotti si formano sia per l'azione diretta del gas cloro, sia per l'azione dell'acido cloridrico unito al clorato di potasso, come anche si ottengono trattando l'acido chinico con la mescolanza di cloruro sodico, acido solforico e biossido di manganese, e facendo agire il cloro sull'anilina. Nè qui finisce il novero delle sostanze da cui possono ottenersi con cloro, massime se in *istato nascente*, i chinoni clorosostituiti: infatti ne somministra il fenolo, come l'anilina, e tutte quelle altre sostanze che possono dare nella loro scomposizione uno di questi prodotti aromatici: giova però notare che in questi casi si riteneva che si ottenesse chinone tetraclorato solamente, ma Gruebe poco fa dimostrava che insieme con esso producesi anche chinone triclorato.

I chinoni clorosostituiti tanto più somigliano al chinone, quanto meno contengono di cloro; tutti per azione riduttiva, in ispecie per quella dell'acido solforoso, convertonsi nei corrispondenti prodotti clorati dell'idrochinone.

Woskresensky (1839) per l'azione del cloro sull'acido chinico ottenne il *clorochinone*, che non era che chinone triclorato impuro. Stadeler più tardi riuscì a separare diversi prodotti clorati, cioè il chinone bicloruro, il chinone triclorato ed il tetraclorato, ma non potè ottenere il chinone monoclorato. Anche Strecker ottenne dall'arbutina diversi prodotti clorati del chinone insieme mescolati: egli è pertanto pregio dell'opera intrattenersi assai diffusamente intorno la preparazione e separazione dei prodotti medesimi.

Preparazione e separazione dei diversi prodotti clorosostituiti del chinone

Si procede in modo diverso secondo che si fa agire il cloro sull'acido chinico, o sul fenolo. Se si riscalda in una storta 1 p. di un chinato (chinato di rame, per esempio) con 3 p. di cloruro di sodio, 2 p. di biossido di manganese, e 4 p. di acido solforico allungato con 3 volte il suo volume di acqua, distilla una buona quantità di chinone clorato, che, se il refrigerante non è troppo raffreddato, può mantenersi liquido, ma poi il liquido diventa giallo, che si raccoglie nel recipiente insieme con l'acqua, solidifica e diviene cristallino, e questo si tratta a più riprese con piccole quantità di alcole a 85° c. freddo, fino a che l'acqua non precipita più la soluzione. Il chinone monoclorato ed il triclorato si sciolgono, il chinone bicloruro ed il tetraclorato restano indisciolti. Aggiungendo alla soluzione alcoolica 3 o 4 volte il suo volume d'acqua, si depone una mescolanza di chinone monoclorato e di chinone triclorato, che si raccoglie, si scioglie in alcole assai concentrato e riscaldato a 60° cent., e poi si fa lentamente raffreddare: dapprima si separa il *chinone triclorato* in grandi lamine gialle, poi cristallizza il *chinone monoclorato* in prismi gialli e duri: tosto che questi si sono formati, si raccolgono sopra un filtro. La soluzione è precipitata ancora per l'aggiunta di altr'acqua, e il prodotto che si separa, si fa ricristallizzare nell'alcole caldo, i cristalli si lavano, si fanno ancora ricristallizzare, e per tal modo si ottiene il *chinone triclorato* puro.

Il *chinone monoclorato* rimane nelle acque madri del trattamento precedente, oppure esso cristallizza in aghi più tardi assai dalla maggior parte del chinone triclorato: si precipita il liquido alcoolico con acqua, il precipitato si ridisciogle nell'alcole caldo, che poi dà lamine di chinone triclorato: ma anche ripetendo più volte questo procedimento non si ottiene chinone monoclorato puro. Non es-

tiene separazione completa dei chinoni imperclorati nè colla distillazione frazionata operata per mezzo del vapore acqueo, nè colla cristallizzazione frazionata per mezzo dell'acqua calda, giacchè, sebbene il chinone monoclorato sia assai solubile nell'acqua calda, e poco solubile il chinone triclorato, pure la separazione con l'acqua stessa non può effettuarsi, perchè quest'ultimo prodotto si scioglie molto meglio nella soluzione del primo, che nell'acqua pura.

Il chinone *diclorato*, che è rimasto insieme con il chinone tetraclorato nel sedimento prodotto dal primo trattamento alcoolico, si lava con alcole poco concentrato e tiepido, e poi si scioglie in alcole concentrato bollente: per il raffreddamento si separa il predetto chinone diclorato in piccoli cristalli aciculari e lucenti, invece il chinone tetraclorato forma foglietti gialli delicati, che per levigazione si possono separare dai cristalli più pesanti del chinone tetraclorato. Infine facendo cristallizzare da una mescolanza di alcole e di etere si ottiene il chinone diclorato non puro. Non conviene tener conto del chinone tetraclorato che in questo procedimento si forma, giacchè, come vedremo fra poco, può facilmente che dall'acido chinico, si ottiene dal fenolo.

Per preparare il chinone triclorato ed il tetraclorato conviene, a preferenza di ogni altro metodo, seguire il seguente, basato sopra l'azione del cloro sul fenolo. Posto il fenolo in una cassetta ed affinchè sopra acido cloridrico concentrato, a piccole porzioni alla volta, vi si aggiunge del clorato di potasso: tosto ha luogo una viva reazione, che può cagionare anche una esplosione: dapprima si forma una massa resinosa rosso-bruna, che poi, massime se si riscalda, converte in lamine cristalline gialle (Hofmann). Per evitare esplosione ed ora sconsigliata si opera in un altro modo: cioè l'acido cloridrico allungato con un egual volume di acqua si pone in una capsula contenente 1 parte di fenolo: alla mescolanza si aggiungono 4 p. di clorato di potassio, e si scalda moderatamente: il fenolo converte tosto in una massa cristallina rosso-giallastra, che è in principal modo costituita da chinone tetraclorato, questo prodotto si lava con alcole, oppure si fa bollire con alcole debole: che lascia indietro la maggior parte del chinone tetraclorato, oppure anche si fa cristallizzare per mezzo di una considerevole quantità di alcole bollente (Graebe). Nè coll'uno nè coll'altro processo il chinone triclorato può completamente separarsi dal chinone tetraclorato: e per raggiungere completamente questo intento è dunque soprattutto trattare a mescolanza di quelle due sostanze con acido solforoso per trasformarle ambedue nei corrispondenti idrochinoni triclorato e tetraclorato: separare questi due nuovi prodotti (vedi più innanzi nel § *Prodotti clorati dell'idrochinone*) e trasformarli di nuovo, mediante, in chinone triclorato e tetraclorato (Graebe).

Con maggiore facilità si consegue il chinone triclorato: la mescolanza di questa sostanza col chinone tetraclorato, sopra ricordata, si ha bollire ripetutamente con acqua: acciocchè disciolga il primo prodotto clorato, e si deponga poi col lento raffreddamento cristallizzato. Si può avere ancora molto facilmente affondendo a goccia a goccia l'acido solforoso fumante in una soluzione acquosa di idrochinone triclorato: oppure scaldando con cloruro ferrico lo stesso idrochinone triclorato (Graebe).

Nel modo stesso dall'anilina per mezzo del cloro può prepararsi il chinone tetraclorato, anche dalla salicina con clorato di potassio e acido cloridrico si può ottenere, purchè non si aggiunga prima l'acido e poi il clorato, giacchè in tal caso si formerebbe anilina (Hofmann).

Chinone monoclorato, $C^6H^3ClO^2$. — Si è già detto che non ottiene che dall'acido chinico, ma non può averlo puro. Nullameno ad esso si attribuiscono le seguenti proprietà: cristallizza in aghi gialli, alla volta assai lunghi, che fondono presso a 100°; si scioglie nell'acqua bollente, nell'alcole e nell'etere: colora la pelle di rosso porpora: l'acido solforico concentrato a freddo lo discioglie colorandosi di rosso granato, e poi forma una poltiglia di aghi bianchi (Stadeler). È subito facilmente ridotto dall'acido solforoso.

Chinone diclorato, $C^6H^2Cl^2O^2$. — Il gas acido cloroso fatto attraversare nella benzina secca, la colora di giallo, e se si continua a far passare il gas a poco a poco nella benzina per un certo tempo, e poi si sottopone il prodotto alla distillazione fino a che la temperatura sia salita a 135°, per il raffreddamento si rende in rappreso in una massa cristallina di chinone diclorato (Carius, 1868). Probabilmente la formazione del chinone diclorato è preceduta da quella dell'idrochinone diclorato.

$$a)\ \underbrace{C^6H^6}_{\text{benzina}} + C^2O^4 = \underbrace{C^6H^4Cl^2O^2}_{\text{idrochinone diclorato}} + H^2O$$

$$b)\ 2(C^6H^4Cl^2O^2) + C^2O^4 = 2(C^6H^2Cl^2) + \underbrace{2(C^6H^2Cl^2O^2)}_{\text{chinone diclorato}} + 2H^2O.$$

Per preparare in grande il chinone diclorato si introducono in un rampiere dei grammi di benzina sciolta in 300 gr. di acido solforico puro, vi si aggiungono 150 gr. di acqua, raffreddato il liquido,

vi si uniscono altri 100 gr. di benzina e 150 gr. di clorato di potassio in polvere. A 18 o 20° e la reazione si compie in 8 giorni: si scalda allora verso 65° c (e se si sviluppa ancora gas acido cloroso, bisogna subito raffreddare), si aggiunge tant'acqua che basti per sciogliere il solfato potassico formatosi, si decanta la benzina che sopranuota e si lava con acqua per spogliarla dell'acido triclorofenomalico che l'accompagna, e si distilla, portando la temperatura fino a 35°, ed il residuo si fa cristallizzare nell'alcole bollente.

Il chinone diclorato si forma anche, insieme col cloranile, allorquando si fa agire sul triclorofenolo l'acido nitrico (Faust, 1867).

Cristallizza in grossi prismi gialli, molto belli, da una soluzione alcoolico-eterea, fonde verso 150° (secondo Faust fonde a 120°), ma dà vapori anche alla temperatura ordinaria; non scioglieasi nell'acqua, ma volatilizza insieme col vapore acquoso; pochissimo si scioglie nell'alcole freddo, poco anche nell'alcole debole, sebbene caldo, assai bene invece nell'alcole forte. Esso non colora la pelle, dall'acido solforico concentrato viene sciolto inalterato; dall'acido solforoso è trasformato in chinidrone biclorato, poi in idrochinone biclorato. La lisciva di potassa allungata lo scioglie colorandosi di rosso bruno, e dopo alcune ore depone un sale potassico cristallizzato in prismi rossi, sottili; dalla loro soluzione color rosso di vino l'acido cloridrico separa cristalli puro prismatici, ma colorati di rosso vivo.

Il sale potassico, secondo Städeler, conterrebbe un acido analogo all'acido chinonico diclorato. Stenhouse ha ottenuto (1867) consimili combinazioni di calcio, di bario e di piombo; ma in esse non vi ha trovato alcun acido, sebbene l'idrochinone diclorato. Anzi lo stesso Stenhouse pensa che il chinone diclorato a contatto degli alcali si converta in idrochinone diclorato, ed in un acido che tosto perde del cloro:

$$\underbrace{2(C^6H^2Cl^2O^2)}_{\text{chinone diclorato}} + KHO = C^6HKCl^2O^3 + \underbrace{C^6H^2Cl^2O^2}_{\text{idrochinone diclorato}}$$

Oltredichè, dal chinone diclorato, per l'azione degli alcali, si produce una sostanza ulmica.

Chinone triclorato, $C^6HCl^3O^2$. — Il chinone triclorato, preparato per la prima volta da Woskresensky (1839), non era che una mescolanza, fu poi ottenuto puro da Städeler e da Graebe.

Forma grosse lamine gialle, che si sciolgono poco o punto nell'acqua bollente, poco anche nell'alcole freddo, facilmente nell'alcole caldo, fonde tra 165 e 166° (Graebe), comincia a sublimarsi verso 130°.

Il cloruro d'acetile reagisce sul chinone triclorato e lo trasforma in idrochinone diacetiltetraclorato:

$$\underbrace{C^6Cl^3HO^2}_{\text{chinone triclorato}} + 2(C^2H^3OCl) = \underbrace{C^6Cl^4O_2(C^2H^3O)^2}_{\text{chinone diacetiltetraclorato}} + HCl$$

Per l'azione della potassa caustica il chinone triclorato dà origine al cloranilato potassico, come il chinone tetraclorato (Graebe):

$$C^6Cl^3HO^2 + 2(KHO) = \underbrace{C^6Cl^2(OK)^2O^2}_{\text{cloranilato potassico}} + 3HCl + H^2$$

Il percloruro di fosforo agendo sopra il chinone triclorato tra 180 e 200°, lo trasforma in benzina perclorata, ma, secondo Graebe (1868), tale reazione si compie in due fasi, nella prima si forma benzina pentaclorata; nella seconda si converte in benzina esaclorata:

$$a)\ C^6Cl^3HO^2 + 2PhCl^5 = C^6HCl^5 + Cl^2 + 2PhOCl^3$$
$$b)\ C^6Cl^5H + Cl^2 = C^6Cl^6 + HCl$$

L'acido nitrico non lo attacca; l'acido solforico concentrato lo scioglie, ma non lo scompone, l'acido solforoso, per l'azione del calore massimo, lo converte nel corrispondente idrochinone clorato. La sua soluzione potassica, che è rosso-bruna, lascia deporre, nel corso di alcune ore, aghi rossi (Städeler), che non sono altro che *cloranilato di potassa* (Graebe), il quale ottiensi più direttamente dal chinone tetraclorato. Dalla soluzione ammoniacale si ottengono invece cristalli bruni, che sarebbero costituiti da cloranilammato di ammonio (Kékulé).

Scaldando il chinone triclorato in vaso chiuso col bromo, esso trasformasi in *chinone triclorobromato*, $C^6Cl^3BrO^2$, il quale forma scaglie gialle solubili nell'alcole. Lo stesso chinone triclorato fatto digerire con acido iodidrico e fosforo dà luogo alla formazione di idrochinone triclorobromato, $C^6Cl^3BrH^2O^2$, solubile nell'alcole, cristallizzabile in lunghi prismi, e che bollito con acido nitrico facilmente si trasforma nel composto $C^6Cl^3BrO^2$ (Stenhouse, 1868).

Chinone tetraclorato clorurato, $C^6Cl^5O^2$. — Ottenuto dapprima da Erdmann (1841) per l'azione del cloro nascente ($HCl+KClO^3$) sulla cloroanilina, fu dipoi da Fritzsche preparato nello stesso modo coll'anilina, da Hofmann con il chinone, e poi col fenolo ed i suoi prodotti sostituiti, inclusivo l'acido picrico, coll'acido salicilico, coll'acido salicilico, con la salicina, con la benzina, e i suoi derivati nitrosostituiti, con l'acido benzoico, l'essenza di mandorle amare, con la floretina, la cumarina, e perfino con l'acido cinnamico. Infine fu ottenuto dall'acido chinico (Städeler) e dall'arbutina (Strecker); ma oggi, come abbiamo detto, si ottiene ordinariamente dal fenolo.

Il processo che conviene nella preparazione industriale del chinone tetraclorato e della cloropicrina non dà risultamento molto buono. Meglio corrisponde secondo Stenhouse, questo di Hofmann, che si pratica così: in 70 p. di acqua bollente si sciolgono 3 p. di clorato di potassa e vi si aggiunge una parte di fenole; si versa tutto in un vaso molto ampio, vi si versano 14 p. di acido cloridrico, e si agita vivamente. Avvi alcuni minuti, il liquido si riscalda, s'intorbida, svolgesi cloro, insieme con una sostanza di odore disgustoso e persistente. Per il solito ha luogo anche una viva effervescenza, alla quale tien dietro la deposizione dei cristalli del chinone tetraclorato, che non giunge al disopra del 40 per 100 del fenole impiegato. Il prodotto ottenuto è accompagnato da chinone triclorato e da un olio rosso, ma anche questi prodotti secondari si possono trasformare in chinone tetraclorato col clorato d'iodio, e così si può ottenere fino a 125 per 100 di chinone tetraclorato per 100 di fenole (Stenhouse, 1864).

A tal fine si colmca il prodotto greggio e feltrato del precedente trattamento con un peso di acqua eguale al proprio, e con la metà d'iodio, in un recipiente scaldato con un bagno di paraffina, e nell'interno del quale si fa traversare per 12 ore una rapida corrente di cloro; dopo si caccia il clorato d'iodio in eccesso colla distillazione, e la massa residua, che è chinone triclorato, si fa cristallizzare.

Il chinone tetraclorato forma scaglie color d'oro o incolori, non si scioglie nell'acqua, poco si scioglie anche nell'alcole freddo, meglio assai nell'alcole bollente e nell'etere; sublima lentamente a 150°, rapidamente a 210°, formando lamette di color giallo chiaro; a maggior temperatura fonde, bolle e si altera in parte.

Gli acidi energici, inclusivo l'acqua regia, non l'attaccano; dalla potassa è trasformato in cloranilato, dall'ammoniaca acquosa in cloranilammato, dall'ammoniaca secca nell'alcole in cloranilammide, dall'anilina in cloranil-anilide, reazioni tutte che saranno più avanti descritte.

Il solfuro di potassio dà luogo con esso ad una combinazione solforata (Erdmann) non definita. Il pentacloruro di fosforo (contenente sempre di fosforo in ispecie) trasforma il chinone tetraclorato, scaldato a 180° in benzina particolare che fonde tra 220 e 222° (Graebe)

$$C^6Cl^4O^2 + 2PhCl^5 = C^6Cl^6 + 2(PhOCl^3) + Cl^2$$

L'acido solforoso al calore dell'ebollizione riduce il chinone tetraclorato in idrochinone dello stesso grado di clorurazione; i solfiti invece producono dei solfoacidi (Hesse) che saranno in seguito descritti.

Per l'azione dell'acido solforoso sulla soluzione alcoolica del chinone tetraclorato, e per quella dell'acido acetico sullo stesso prodotto clorosostituito, si ottengono cristalli di idrochinone tetraclorato, che Hesse aveva creduto, oltre il cloro, contenessero anche dell'etile, ciò che però non si è verificato.

L'acido solforoso reagendo sopra una soluzione bollente di chinone tetraclorato si converte in *cloridranile*, o idrochinone tetraclorato, $C^6Cl^4H^2O^2$ (Stadeler); ma, secondo Stenhouse (1863), si ottiene con maggiore facilità e vantaggio quel prodotto facendo digerire il chinone tetraclorato puro e polverizzato con acido iodidrico di mezzana concentrazione ed un quarto del fosforo (una decima parte del peso del chinone tetraclorato) in quaranta minuti si può la reazione è compiuta, ed il cloridranile così ottenuto è prenaché insolubile nel solfuro di carbonio, come nella benzina, ma si scioglie nell'etere, però è accompagnato da un poco di fosforo, da cui si priva facendolo bollire con soluzione acquosa di solfato di rame. Si scioglie in una soluzione di carbonato sodico formando un liquido verde, che poi diventa bruno, e quindi depone aghi verdi. Scaldato con acido nitrico e meglio con un miscuglio di acido nitrico e solforico, si trasforma in chinone tetraclorato (Stenhouse).

Nella reazione dell'acido solforoso sul chinone tetraclorato, oltre il cloridranile, si forma anche un acido, che si estrae dal liquido in cui si è formato per l'azione successiva del carbonato di piombo e dell'acido solfidrico (Stenhouse). Questo acido non è stato ottenuto allo stato di purezza, ma sottoposto tra 120 e 130° ha dato degli aghi di idrochinone triclorato.

Il chinone tetraclorato, posto a reagire con etere secco ed acetato di argento a 100°, dà argento e cloruro di argento, ed evaporando l'etere si ottengono cristalli giallo-bruni, che si sciolgono in parte nell'acqua colorandola di porporino. Hesse credè che questo prodotto fosse l'anidride dell'acido cloranilico, $C^6Cl^6O^4$, e che insieme con esso si formasse anidride acetica, ma bisogna fa notare che potrebbe essere un derivato acetico dell'acido cloranilico, e quando l'acqua nella reazione fosse stata del tutto eliminata dovrebbe avere la formola

$$C^6Cl^4O^4(O,C^2H^3O)^2.$$

Metamorfosi del chinone tetraclorato e prodotti che ne derivano

Per quello che fu da noi avanti accennato, ci è ben noto che 2 atomi di cloro del chinone tetraclorato o cloranile possono essere sostituiti da quantità equivalenti di oxidrile (OH) o del residuo dell'ammoniaca (AzH^2); e tale sostituzione avviene in ispecial modo quando quel prodotto clorato del chinone si trova sotto l'azione degli alcali o dell'ammoniaca: di tutti si ha

10 GIU 1871

$$\underbrace{C^6Cl^2O^2\,Cl^2}_{\text{cloranile o chinone tetraclorato}} + 2(KHO) = \underbrace{C^6Cl^2O^2\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.}_{\text{cloranilato di potassio,}} + 2(HCl)$$

$$C^6Cl^2O^2.Cl^2 + AzH^3 + H^2O = \underbrace{C^6Cl^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{acido cloranilammico}} + 2HCl$$

$$C^6Cl^2O^2.Cl^2 + 2AzH^3 = \underbrace{C^6Cl^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{cloranilammide.}} + 2HCl$$

Ne consegue che la costituzione dell'acido cloranilico, dell'acido cloranilammico e della cloranilammide deve rappresentarsi nel modo seguente

$$\underbrace{C^6Cl^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{ac. cloranilico oppure ac. bicloroschinonico}} \qquad \underbrace{C^6Cl^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{ac. cloranilammico o bicloroschinosammico}} \qquad \underbrace{C^6Cl^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.}_{\text{cloranilammide o bicloroschinosammide.}}$$

Egli è poi di per sè evidente che la cloranilanilide debba considerarsi come cloranilide in cui al residuo dell'ammoniaca (AzH^3) è sostituito quello dell'anilina (AzH,C^6H^5) quindi la sua formola è

$$C^6Cl^2O^2\left\{\begin{matrix}(AzH.C^6H^5)\\(AzH.C^6H^5)\end{matrix}\right.$$

Tutte le sostanze ora ricordate potrebbero poi essere riguardate come prodotti bicloruati dell'acido chinonico, della chinonammide, dell'acido chinonammico, ecc., che però non sono peranco bene conosciuti. Per questo anche nella loro nomenclatura si adopera *cloranil* come radice del nome, piuttosto che *bicloroschinon*, conseguendo nello stesso tempo nomi più brevi.

È necessario poi avvertire come anche dal chinone triclorato si ottenga l'acido cloranilico (Gräbe):

$$\underbrace{C^6Cl^2O^2\,HCl}_{\text{chinone triclorato}} + 2(KHO) = \underbrace{C^6Cl^2O^2(OK)^2}_{\text{cloranilato di potassio.}} + HCl + H^2$$

Acido cloranilico (acido bicloroschinonico), $C^6Cl^2O^2\,(OH)^2$ (Erdmann, 1841)

Si scioglie il chinone tetraclorato nella lisciva alcalina di potassa e di soda riscaldata, ed il liquido scuro, per raffreddamento e riposo, depone cristalli di cloranilato alcalino, che si purificano facendolo ricristallizzare in poca acqua dal sale ottenuto, aggiungendo acido solforico o cloridrico, si separa l'acido cloranilico in lamine rossastre, che coll'asciugarsi divengono rosse. Anche col chinone triclorato si può preparare molto acido cloranilico, ma si forma nello stesso tempo una sostanza bruna, che proviene probabilmente dalla riduzione di una parte del chinone triclorato stesso.

L'acido cloranilico si presenta sotto la forma di lamine strette, giallo-rossastre, o di granuli cristallini color del miele; contiene una molecola di acqua di cristallizzazione, che perde a 115°, a temperatura più elevata si sublima scomponendosi in parte; si scioglie nell'acqua e la colora di rosso violetto; l'acido solforico e l'acido cloridrico scolorano la sua soluzione precipitando la maggior parte dell'acido cloranilico. L'acido azotico lo scompone; l'acido solforico fumante lo scioglie e lo lascia riprecipitare allungando con acqua. Il percloruro di fosforo converte l'acido cloranilico in chinone tetraclorato:

$$C^6Cl^2\left\{\begin{matrix}O^2\\(OK)^2\end{matrix}\right. + 2(PhCl^5) = C^6Cl^2O^2 + 2(PhOCl^3) + 2KCl\ (\text{Koch}).$$

Non è stato ancora possibile sostituire il cloro di questa sostanza con l'idrogeno.

Cloranilati metallici.

L'acido cloranilico è bibasico; e perciò i suoi sali sono bimetallici.

Cloranilato di potassio, $C^6Cl^2O^2.(OK)^2+H^2O$. — Si separa in aghi di color porpora quando si fa agire il chinone tetraclorato con la potassa (vedi preparazione dell'acido cloranilico), e si purifica facendolo ricristallizzare nell'acqua.

I suoi cristalli, che sono o prismi o aghi lucenti e purpurei, si sciolgono nell'acqua calda, ma poco nell'acqua fredda e nell'alcole, meno ancora nei liquidi alcalini. A 100° non perde l'acqua di cristallizzazione, a temperatura elevata si scompone detonando.

Cloranilato di sodio, $C^6Cl^2O^2.(ONa)^2+4H^2O$. — Si ottiene come il precedente: forma aghi color carminio, che perdono metà della loro acqua di cristallizzazione sull'acido solforico, ed il rimanente a 100°; nell'acqua e nell'alcole è un poco più solubile del cloranilato di potassio.

Cloranilato d'ammonio. — Si ottiene trattando a caldo il chinone triclorato con la soluzione acquosa di ammoniaca, e somiglia molto al cloranilato di potassio.

Cloranilato di barite $C^6Cl^2O^4(O^2Ba) + 3HO$. — Si ottiene per doppia scomposizione tra il cloruro di bario ed il cloranilato sodico, e forma un precipitato cristallino rosso: esso perde HO a 100°, e $2HO$ tra 100 e 170°.

Cloranilato di argento, $C^6Cl^2O^4(OAg)^2$. — Si prepara per doppia scomposizione, e si presenta sotto l'aspetto di precipitato o di sostanza poco solubile polverulenta, rosso-bruna.

I *cloranilati di antimonio, di cobalto e di ferro* sono assai solubili nell'acqua, e perciò non si possono ottenere per doppia scomposizione: il *sale di rame* è un precipitato bruno verdastro, il *sale ferrico* è un precipitato nerastro: il *sale piombico* è un precipitato bruno, il *sale di mercurio* (al massimo) è un precipitato bruno-giallastro, il sale mercurico (al massimo) è solubile e perciò non precipita un cloranilato alcalino.

Acido idroclorosulfico o dicloroidrotrossibenzina, $C^6Cl^2H^2O^4$ (Koch, 1867). — L'acido idroclorosulfico è riguardato da Graebe come dicloroidrotrossibenzina, $C^6Cl^2(OH)^4$, e di fatto egli ha potuto in questa derivata idrossilica della benzina introdurre 4 gruppi acetilici.

Questo acido si produce allorquando si aggiunge a poco a poco dell'amalgama di sodio ad una soluzione concentrata d'acido cloranilico, o del suo sale potassico, scaldata e leggermente acidulata con acido cloridrico: quando il liquido si è scolorato e raffreddato cristallizza il nuovo prodotto, che si lava rapidamente e si secca sull'acido solforico.

Per l'azione dello stagno e dell'acido cloridrico si ottiene anche più facilmente, e si forma anche scaldando a 100° l'acido cloranilico in tubi chiusi con acido solforoso. Per l'azione del percloruro di fosforo l'acido idroclorosulfico si converte in un isomero dell'idrochinone tracloruro solubile nell'acqua (Koch), che deriva a detta resorcina, o dalla procatechina. All'aria umida l'acido idroclorosulfico, come per l'azione degli ossidanti, si converte in acido cloranilico, si colora col cloruro ferrico come questo ultimo, con gli alcali forma soluzioni che dopo qualche tempo si colorano, e nello stesso modo si comportano i precipitati che forma con gli ossidi di rame e di piombo: infine riduce immediatamente il nitrato d'argento.

Cloruro dell'acido idroclorosulfico, $C^6H^2Cl^4O^2$ (Koch, 1867). — Mescolando acido cloranilico con due peso equivalenti di percloruro di fosforo, si svolge cloruro di fosforo, poi scaldando si ottiene una massa che assorbe, indi lascia sublimare agli cristalline di un isomero del cloranilato, che può farsi cristallizzare nell'acqua. La sua soluzione acquosa ed alcoolica si scompone lentamente riproducendo acido cloranilico, gli alcali e le basi terrose lo scompongono.

Acido tetracetidroclorosulfico o dicloroacetossibenzina $C^6Cl^2(O.C^4H^3O^2)^4$. — Il cloruro d'acetile reagisce a freddo sull'acido idroclorosulfico dando origine all'acido tetracetidroclorosulfico, che Graebe, una scoperta (1868) chiama dicloroacetossibenzina, perchè questo corpo derivi dalla benzina per la sostituzione di 2 atomi di cloro e 2 atomi di idrogeno, e di 4 gruppi monoacetilici agli altri 4 atomi di idrogeno.

Tale derivato acetilico forma aghi incolori, non si scioglie nell'acqua, è poco solubile nell'alcole freddo e nell'etere, solubile invece nell'acqua bollente.

Acido cloroclorammonico o acido bicloroclorammonico, $C^6Cl^3O^4\left\{\begin{matrix}AzH^4\\(OH)\end{matrix}\right.$ (Erdmann, 1841). — Scaldando il chinone triclorato con soluzione acquosa di ammoniaca, esso si scioglie lentamente, formando un liquido con colore di sangue molto intenso, che se esposto alla concentrazione lascia cristallizzare dei cristalli di cloranilammonato ammonico.

La soluzione satura di questo sale con acido cloridrico o con acido solforico assume colorazione violacea, e poi deposita aghi neri, molto vitrei, assai lunghi, che si purificano sciogliendoli nell'acqua bollente e facendoli ricristallizzare. Questo prodotto è l'acido cloroclorammonico, che a 100° perde l'acqua di cristallizzazione ($3HO$) si scioglie in piccola quantità nell'acqua, e la colora di violetto. Dall'acido solforico e dall'acido cloridrico non è alterato a freddo: ma per l'azione del calore entrambe quei reagenti lo trasformano in acido cloranilico. La stessa metamorfosi viene operata dalla soluzione acquosa di ammoniaca bollente, e dalla lisciva fredda di potassa.

Cloroclorammonato di ammonio,

$$C^6Cl^3O^4\left\{\begin{matrix}AzH^4\\(OH)\end{matrix}\right.(OAzH^4) + 4HO.$$

Fuco sopra abbiamo detto come si prepara. Forma piccoli aghi appiattiti di colore castagno: perde a 120° tutta l'acqua di cristallizzazione: si scioglie nell'acqua, in ispecie se calda, colorandola di porpora: la sua soluzione forma con i sali metallici precipitati calcinanti, per lo più di color bruno.

Il *cloroclorammonato di barite* è un precipitato bruno chiaro, che a caldo forma una soluzione purpurea; il *sale di rame* è bruno verdastro, il *sale di piombo* è un precipitato rosso bruno, il *sale di mercurio* (al massimo) è bruno rossastro, il sale mercurico (al massimo) sembra assai solubile perchè non si forma per doppia scomposizione: infine il *cloroclorammonato di argento*, $C^6Cl^3O^4(AzH^4.OAg)$, forma fiocchi bruni, spesso cristallini, come per l'azione del ca-

lore si scompone dando luogo alla formazione di acido cloranilico.

Cloranilammide o bicloruchinonammide, $C^6Cl^2O^2(AzH^2)^2$ (Laurent, 1845).

Allorquando si sottopone a mite calore un miscuglio di chinone tetraclorato, di alcole e di ammoniaca, il liquido si colorisce di rosso bruno, formasi cloroformio ammonica mentre si deposita una sostanza rosso-bruna, che dapprima si lava con alcole, poi si fa sciogliere nello stesso liquido aggiungendovi un poco di potassa e scaldando sino ebollizione. Saturando l'alcali quando ancora il liquido è caldo, tosto si deposita un precipitato rosso bruno cristallino, che è tanto più bello quanto più alcole si è adoperato e quanto più caldo era il liquido, sebbene nascerebbe molto meno scaldando di soverchio. Tale sostanza è la cloranilammide, che cristallizza in aghi di color rosso cremisi intenso, con riflesso quasi metallico, non si scioglie nell'acqua, ed è quasi insolubile nell'alcole e nell'etere, invece si scioglie lentamente nell'etere che contiene un poco di alcali. Scaldata con precauzione si può sublimare, ma in parte si scompone. L'acido cloridrico non l'attacca, l'acido solforico la scioglie colorandosi di violaceo, e la lascia deporre aggiungendo ad esso dell'acqua, l'ammoniaca non la scioglie; bollita con lascivia di potassa cambia, svolgendo ammoniaca e si forma acido cloranilico.

Cloranilamide o bicloruchinonamide, $C^6Cl^2O^2AzH(C^6H^5)^2$ (Hofmann).

Facendo a contatto l'anilina secca con chinone tetraclorato, si forma una massa cristallina bruna, dalla quale la benzina bollente estrae la cloranilanilide (Hesse), e col raffreddamento si ottiene in cristalli nero-bruni, insolubili nell'acqua, appena solubili nell'alcole bollente, più solubili nella benzina bollente. Sembra possa ottenersi anche facendo agire l'anilina ed il chinone tetraclorato in presenza di molto alcole bollente.

Prodotti bromosostituiti.

L'unica sostanza appartenente a questo gruppo, che per ora si conosca, è il chinone tetrabromato, del quale per riduzione si ottiene l'idrochinone tetrabromato, e per l'azione degli alcali e dell'ammoniaca si ottengono l'acido bromanilico, l'acido bromanilammico e la bromanilammide.

Chinone tetrabromato o bromanile $C^6Br^4O^2$ — Il chinone tetrabromato si forma quando trattasi l'acido trinitrofenico con bromo (Stenhouse).

$$\underbrace{2(C^6H^2(AzO^4)^3OH)}_{\text{acido trinitrofenico}} + 14Br^2 = \underbrace{C^6Br^4O^2}_{\text{chinone tetrabromato}} + \underbrace{6(C_3AzO^4Br^3)}_{\text{picrina bromata}} + 6HBr$$

Se si bollisce per lungo tempo, entro un recipiente munito di refrigerante ascendente, l'acido trinitrofenico con acqua e bromo, si fa distillare insieme col vapore acqueo la picrina bromata formatasi; il residuo cristallino che contiene ancora dell'acido trinitrofenico si fa bollire più volte con acqua, si lava ripetutamente con alcole, e si fa in ultimo cristallizzare per mezzo dell'alcole bollente. In questa reazione oltre le sostanze sopra ricordate, formasi anche dell'etanolo di zinco.

Il chinone tetrabromato forma lamine intensamente colorate di color d'oro, per sublimazione di cristalli di colore di seta, non si scioglie nell'acqua, poco si scioglie anche nell'alcole freddo e nell'etere, ma si scioglie bene nell'alcole caldo. Dall'acido solforoso è trasformato in idrochinone tetrabromato, dalla potassa in acido bromanilico, dalla soluzione acquosa di ammoniaca in bromanilammato di ammonio, dalla soluzione alcoolica di ammoniaca in bromanilammide.

Acido bromanilico, $C^6Br^4O^2(OH)^2$ — Il chinone tetrabromato si scioglie nella lascivia di potassa riscaldata, e bollendo dalla soluzione depongonsi cristalli aghiformi, di colore rosso bruno intenso, di *bromanilato potassico* $C^6Br^4O^2(OK)^2+H^2O$. La soluzione di questo sale trattata con acido solforico o cloridrico lascia precipitare l'acido anilico, che cristallizza in scaglie romboidi, lucide, le quali anche lungamente acquistano il colore del bronzo.

Acido bromanilammico o acido bibromochinonico.

Il chinone tetrabromato disciogliendosi nella soluzione acquosa concentrata di ammoniaca dà luogo alla formazione di aghi intensamente colorati di rosso bruno, che verosimilmente sono costituiti dal sale ammonico dell'acido bromanilammico.

Bromanilammide o Bibromochinonammide, $C^6Br^2O^2(AzH^2)^2$.

Facendo pervenire una corrente di gas ammoniaco in una soluzione alcoolica di chinone tetrabromato, si separa una polvere cristallina, rosso-bruna, quasi insolubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, che è appunto la bromanilammide.

Acido chinonico. — Facendo agire la lascivia alcalina, debole e scaldata, sul chinone e lasciando il liquido a contatto dell'aria, Woskresensky ottenne una polvere nero-bruna, che designò come acido chinonico. Ma Schoenbrodt (1861), scaldando il chinone con potassa caustica, notò che svolgevasi idrogeno, e si produceva un acido, composto a norma della formola $C^6H^4O^4 = C^6H^2(HO)^2O^2$. Il quale (acido chinonico?) trattato con un eccesso di calce idrata, somministrò un sale bruno empireumatico, insolubile nell'acqua, che col raffreddamento si rapprendeva in lamine cristalline. Tale sale dal-

l'acido nitrico fumante fu convertito in un prodotto *nitrocoumarinato*, che per riduzione sommministrò una base speciale.

L'acido chinonico vero e proprio non è, per congetture, ancora conosciuto.

Chinonammide (Weskresensky, 1845). — Una corrente di gas ammoniaco secco, traversando per un tubo di vetro contenente del chinone, a poco a poco dà luogo alla formazione di una materia verdastra, con eliminazione di acqua, ed in ultimo si forma una bella massa cristallina verde smeraldo, che, sciolta nell'acqua, prontamente si scompone producendo una materia nera.

Il prodotto di questa reazione fu ritenuto dal suo scopritore come *chinonammide*, ma siccome conteneva da 4.7 a 6.96 di azoto per 100 in luogo di 5,1, Kühlé inclina a ritenere che, invece della chinonammide vera e propria $C^{12}H^4(AzH^2)^2O^4$, questo composto sia una mescolanza della chinonammide con 2 molecole di chinidrone, e perciò risponda alla formula $3(C^{12}H^4O^4),AzH^3$.

Chinonanilide $C^{12}H^4AzH,C^{12}H^4O^4$ (Hofmann, 1863). — Trattando il chinone con l'anilina si forma tosto un prodotto cristallino, insolubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere; ma se si fa agire il chinone bollente con l'anilina in mezzo a molto alcole bollente, col raffreddamento della soluzione bruna si depongono scaglie nere, con splendore quasi metallico, di chinonanilide, mentre nell'acqua madre rimane disciolto dell'idrochinone.

Solfidroti di chinone.

Per l'azione dell'acido solfidrico sul chinone si ottengono due combinazioni, la cui costituzione chimica non è ben determinata. Se si fa gorgogliare poco gas solfidrico in una soluzione acquosa di chinone, il liquido diven rosso, poi depone un precipitato fioccoso bruno, contenente un poco di chinidrone, che sciogliendosi nell'alcole lo colora di verde. A siffatto prodotto Wöhler assegnò il nome di *solfidrochinone bruno* e la formula $C^{12}H^6O^4S$, ma verosimilmente non è che un composto molecolare di gas solfidrico col chinone, $C^{12}H^4O^4,H^2S$. Facendo traversare invece per molto tempo una corrente di gas solfidrico per una soluzione alcoolica di chinone, e di *solfidrochinone bruno* si separa del solfo, e dal liquido filtrato si ottiene una massa cristallina verde, che Wöhler disse *solfidrochinone giallo*, e rappresentò colla formola $C^{12}H^6O^4S$, ma potrebbe essere anzi più giustamente considerata come una combinazione molecolare di idrogeno solforato e chinone, $C^{12}H^4O^4,H^2S$. Il *solfidrochinone giallo* è dal chinone trasformato in *solfidrochinone bruno*, con eliminazione di chinone.

CHINONE (IDRO-), $C^{12}H^6O^4 = C^{12}H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. (chim. gen.). — Distillando a secco l'acido chinico, fu ottenuto per la prima volta da Pelletier e Caventou l'idrochinone impuro (*parachinolo*), questa sostanza formò poi oggetto degli studi di Wöhler (1844), il quale può dirsi il vero scopritore dell'idrochinone. Esso formasi per l'azione dei corpi riduttori sopra il chinone, per la distillazione a secco dell'acido chinico, per la ossidazione della stessa acido chinico per mezzo del bioxido di piombo (Hesse); si ottiene pure qual prodotto dello sdoppiamento che l'arbutina subisce sia a contatto della

$$\underbrace{C^{12}H^{16}O^7}_{\text{arbutina}} + H^2O = \underbrace{C^{12}H^6O^4}_{\text{idrochinone}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucosio}}$$

emulsina, sia per l'azione dell'acido solforico allungato e bollente, sia per la distillazione a secco. Si è ottenuto (Liebig) anche sottoponendo alla distillazione a secco l'estratto di molte piante erbacee per esempio), le quali contengono acido chinico, arbutina ed altri prodotti organici consimili (Zwenger e Hummelmann).

Maggiormente importanti dal punto di vista puramente teorico sono le due seguenti maniere di formazione dell'idrochinone: 1° Scaldando l'acido idrossibenzoicarbonico, esso si cambia in anidride carbonica e idrochinone (Hesse).

$$\underbrace{C^{12}H^4\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\CO^2H\end{matrix}\right.}_{\text{acido idrossibenzoicarbonico}} \quad CO^2 = \underbrace{C^{12}H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{idrochinone}}$$

2° Trattando il fenolo monosodato con potassa caustica a 150° si ottiene molto idrochinone (Körner).

Preparazione. — Si sottopone l'acido chinico alla distillazione secca, il prodotto, privato per filtrazione della materia pesa, si scioglie in poca acqua, dalla quale col raffreddamento cristallizza dell'acido benzoico che si toglie con un filtro, il liquido limpido si distilla fino a che insieme coll'acqua si raccolgono delle goccie oleose, l'olio condensato si mescola con potassa, che lo scioglie quasi del tutto, poi si distilla il miscuglio fino a che il liquido è lattiginoso per la benzina che trascina seco, la soluzione potassica, che è bruna si satura con acido solforico allungato e si distilla di nuovo, per volatilizzare il fenolo e l'idruro di anilide. Dal liquido bruno che rimane nella storta cristallizza ancora dell'acido benzoico, tolto il quale, coll'aggiunta dell'acqua si ha dal liquido stesso una materia bruna, e coll'evaporazione l'idrochinone.

Procedimento preferibile a quello ora descritto è il seguente: si fa passare una corrente di gas solfidrico solforoso in una mescolanza di chinone ed acqua fino a che il chinone non è tutto disciolto, e si evapora il liquido scolorito a mite calore, acciocchè possa cristallizzare l'idrochinone (Wöhler).

Introducendo in una soluzione acquosa di acido

chinone del biossido di piombo, anche a freddo se svolge gas anidride carbonica, e se si scalda fino a 100°, si filtra e si evapora, si ottiene un residuo contenente molto cloruro di piombo, da cui l'etere si toglie l'idrochinone (Hesse).

Anche dal fenolo iodato può aversi, usando le dovute avvertenze, senza facilmente l'idrochinone. In una cassula di argento o di ferro si scalda della potassa caustica a 150°, aggiungendo con cautela un po d'acqua perchè la potassa possa liquefare a quella temperatura, poi vi si mescola l'orto-fenolo iodato e si porta la temperatura a 180°. Terminata la reazione, si affonda acqua sul prodotto, si sopraneutralizza l'alcali con acido cloridrico e si agita con etere, dal quale poi si ha l'idrochinone cristallizzato. Invece dell'orto-fenolo iodato ottenuto con anilina, può prendersi iodo e fenolo, e fare agire sul loro miscuglio la potassa fusa tra 160 e 165°, in tal caso l'etere estrae, oltre l'idrochinone, anche un po di pirocatechina che si separa sciogliendo il residuo dell'evaporazione del liquido etereo nell'acqua ed affondendovi soluzione di acetato di piombo fino a che si forma precipitato, si filtra, si precipita il piombo rimasto nel liquido con acido solfidrico, e filtrando di nuovo si concentra perchè cristallizzi l'idrochinone (Hoerner).

Proprietà. — L'idrochinone forma, per cristallizzazione dal acqua, cristalli rombici, incolori, trasparenti spesso prismatici, mentre per sublimazione si ottiene in lamine lucenti, fonde a 172°,5 e ritorna solido a 163°. Esso ha sapore dolcastro, è inodoro e solubile nell'acqua, massime se calda, come pure si scioglie assai bene nell'alcole e nell'etere. Scaldato con cura può sublimarsi, ma scaldandolo rapidamente, scomponesi e si trasforma in parte in chinone ed in chinidrone.

Facendo traversare il vapore dell'idrochinone per un tubo infuocato, esso si scinde in chinone ed in idrogeno (Hesse). L'ossigeno dell'aria con l'intermedio della spugna di platino o del carbone converte l'idrochinone in chinidrone, l'acido nitrico affumicato, il nitrato d'argento, il cloruro ferrico, il cromato di potassa ed altri corpi ossidanti fanno precipitare del chinidrone dalla soluzione acquosa dell'idrochinone, e sottoponendo il liquido alla distillazione, il vapore acquoso trascina seco del chinone. Affondando nella soluzione acquosa d'idrochinone altra soluzione di acetato di rame, la miscolanza diviene gialla, e portata all'ebollizione libera del chinone mentre si libera del sottoacetato di rame. L'acido nitrico concentrato, a quanto sembra, lo trasforma in acido ossalico (Hesse).

Il cloro scinde dapprima l'idrochinone sciolto nell'acqua, ma prolungandone l'azione si formano dei prodotti sostituiti del chinone, ed infine del tetraclorochinone, che prendesi ancora per l'azione del cloro nascente (clorato di potassa ed acido cloridrico). L'acido solforico fumante o l'anidride solforica convertono l'idrochinone in solfoacidi. L'ammoniaca si colorisce al istante in rosso bruno alla superficie, ed evaporando il liquido, rimane una materia nera che ha l'aspetto delle sostanze umiche.

L'acetato neutro di piombo non precipita la soluzione acquosa dell'idrochinone, ma coll'aggiunta dell'ammoniaca formasi un precipitato giallo-bruno voluminoso, che diviene verde e poi verdastro, e dissecato assorbisce e manda odore di chinone. In una soluzione concentrata e calda di acetato piombico l'idrochinone si scioglie, e per raffreddamento si depongono prismi rombici, $C^{14}H^{10}O^{4}.C^{14}H^{10}O^{4}.PbO.HO$ (Wöhler), che, sebbene si sciolgano senza alterarsi nell'acqua calda, pure anche a freddo cedono dell'idrochinone all'etere.

L'idrochinone, per unione diretta, forma con l'acido solfidrico due combinazioni (vedasi *Solfidrati di idrochinone*). Anche l'anidride solforosa fatta gorgogliare per un certo tempo in una soluzione di chinone dà luogo ad un composto di quell'anidride con l'idrochinone $=3C^{12}H^{6}O^{4}.SO^{2}$ (Clemm), che si separa in cristalli rombici gialli, che scaldati si scindono e pongono in libertà i due costituenti. Dai solfiti alcalini l'idrochinone si può delle volte cristallizzare inalterato, ma tal altra volta si ottiene in cristalli romboedrici o prismatici, gialli, contenenti acido solforoso, e sembrano uguali a quelli della combinazione con di lungo l'anidride solforosa (Hesse).

Prodotti di sostituzione dell'idrochinone

Idrochinone clorosostituito. — Nell'idrochinone i quattro atomi d'idrogeno unti al carbonio possono, ad uno per volta, essere successivamente tutti sostituiti da 1, 2, 3 e 4 at. di cloro o di bromo; invece fino ad ora non siamo riusciti ad ottenere che un solo prodotto nitrosostituito.

Dall'idrochinone non possono essere ottenuti direttamente i suoi prodotti clorati. L'idrochinone monoclorato si ottiene per l'azione dell'acido cloridrico sul chinone; e gli altri tre si preparano riducendo i corrispondenti prodotti clorati del chinone. In generale, somigliano tanto più all'idrochinone quanto meno cloro essi contengono.

Idrochinone monoclorato, $C^{12}H^{5}ClO^{4}$ (Wöhler, 1845). — Se si pone il chinone nell'acido cloridrico concentrato, subito si colorisce di verde oscuro, e a poco a poco si discioglie producendo un liquido rosso bruno, che a frazione composta è incoloro; evaporando si ottiene una massa cristallina, che è il prodotto monoclorato dell'idrochinone.

Si forma ancora facendo pervenire acido solforoso in una soluzione di monoclorochinone (Stenhouse).

L'idrochinone monoclorato è in piccoli cristalli ro-

nati o fiocchi, ha debole odore, sapore dolcastro e bruciante, fonde facilmente e per sublimazione cristallizza in parte in lamine bianche lucenti, in parte si scompone anche operando in un atmosfera di anidride carbonica. Scioglieri molto bene nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, ma il vapore di questo ultimo liquido lo fa cadere in deliquescenza.

L'idrochinone monoclorato riduce l'argento dal suo nitrato convertendosi in chinone. La sua sublimazione acquosa col cloruro ferrico assume un intenso colore rosso bruno, lascia separare delle goccie del medesimo colore, che poi si trasformano in cristalli di *chinidrone bicloruro*. Con l'ammoniaca la stessa soluzione acquosa si colorisce di azzurro, poi volge al verde, al giallo, ed infine diviene rosso-bruno.

Idrochinone bicloruro, $C^6H^4Cl^2O^2$ (Stenhouse, 1849). — Il chinone bicloruro posto a contatto di una soluzione concentrata di acido solforoso e scaldato, trasformasi in idrochinone bicloruro, che col raffreddamento si depone in cristalli.

Si presenta in bei grandi prismi, fonde verso 164°, formando un liquido rosso bruno, che raffreddandosi riacqua incolore. A 180° comincia a sublimare, arrossa la lacca-muffa, manifesta sapore acido; poco si scioglie nell'acqua fredda, assai nell'acqua bollente, moltissimo nell'alcole e nell'etere; anche l'acido acetico scaldato può sciogliarlo; poco si scioglie invece nell'acido cloridrico bollente.

Precipita in bianco la soluzione alcoolica dell'acetato di piombo. L'acido solforoso lo scioglie a caldo, e col raffreddarsi la depone inalterato; dall'acido nitrico, dal nitrato d'argento e dal cloruro ferrico è trasformato in chinone bicloruro, ma adoperando una quantità insufficiente per la totale trasmuta di percloruro ferrico, il liquido è intensamente colorito, e lascia deporre piccoli cristalli verdi di chinidrone tricloruro. Forma una soluzione incolora colla potassa allungata, che a contatto dell'aria diviene verde, poi rossa, ed infine produce una polvere violetta. L'ammoniaca la scioglie colorandosi di giallo, poi arrossa all'aria e dà un precipitato bruno-nero, che contiene due sostanze, una cristallina e l'altra amorfa.

Idrochinone triclorato, $C^6H^3Cl^3O^2$ (Stenhouse, 1849). — Il chinone triclorato, fatto agire a caldo con una soluzione acquosa e concentrata di acido solforoso, produce un liquido oleoso, il quale colla evaporazione dà un olio pesante, che col raffreddamento solidifica, quindi è l'idrochinone triclorato, di cui si ottiene altra piccola porzione in cristalli per raffreddamento dell'acqua madre. Con un eccesso bisogna si produca abbastanza bene.

Recentemente lo preparato in altro modo, riducendo, cioè, il clorania grezzo (miscuglio di chinone triclorato e chinone tetraclorato) con acido solforoso, e bollendo il liquido, che, dopo essere stato filtrato e lasciato in quiete, produce bei prismi d'idrochinone triclorato (Grabe).

Forma lamine o prismi incolori, appiattiti, fonde a 134°, per sublimazione forma pagliette iridescenti, ha leggero odore aromatico, sapore di spezie, si scioglie facilmente nell'alcole e nell'etere, scioglie nel primo solvente arrossa la lacca-muffa. Scioglieri negli alcali e nell'ammoniaca, ed a contatto dell'aria il liquido diviene successivamente verde, rosso e bruno; dopo di che coll'acido cloridrico dà luogo ad un precipitato bruno. Il precipitato ottenuto dalla soluzione potassica componesi di pagliette grigiognole, e di cristalli nero-azzurrognoli, quello della soluzione ammoniacale è amorfo e di color chiaro.

Il pentacloruro di fosforo converte l'idrochinone triclorato in un miscuglio di benzina monoclorata e pentaclorata. L'idrogeno nascente non l'attacca che con grande difficoltà, e alla lunga non sostituisce che un solo atomo di cloro (Grabe).

L'acido nitrico, il nitrato d'argento, e probabilmente anche il pentacloruro di ferro lo convertono lentamente in chinidrone triclorato.

Per l'influenza dei corpi ossidanti l'idrochinone triclorato si trasforma in chinone triclorato, ma adoperando acido nitrico freddo in quantità piccola si produce qualche volta del *chinidrone tricloruro*

$$C^6Cl^3H\left\{\begin{matrix}O-O\\OH-OH\end{matrix}\right\}C^6Cl^3H,$$

che forma aghi neri (Grabe).

Sali ed eteri dell'idrochinone triclorato. — L'idrochinone triclorato forma i sali del cloruato dell'ossi-sostituzioni incolore, dalle quali gli acidi precipitano l'idrochinone triclorato. Adoperando della potassa si forma un *sale potassico*, $C^6Cl^3H_2OK^2$, che tutto reagisce in tubo chiuso con sodare d'etile, dà luogo alla formazione dell'*idrochinone dietilticlorato*, $C^6Cl^3H(OC^2H^5)^2$, corpo cristallizzato in aghi, solubile a 68°,5 (Grabe).

Aggiungendo ad una soluzione di idrochinone triclorato del acetato di piombo si forma un precipitato incolore del sale piombico, $C^6Cl^3H(OPb)^2$, che all'aria umida imbrunisce.

Idrochinone diacetotriclorato, $C^6Cl^3H_2O\ C^4H^3O)^2$ (Grabe, 1868). — Si prepara facendo reagire il cloruro d'acetile sull'idrochinone triclorato; si sublima in aghi lunghi e sottili, e fonde a 1[illegible]°.

L'acqua bollente lo scioglie fondendolo prima in un liquido oleoso pesante; in una soluzione acquosa satura a caldo provoca il fenomeno della sopra-saturazione (Grabe).

Idrochinone tetraclorato e clorodranile, $C^6H^2Cl^4O^2$ (Stenhouse, 1849). — Il chinone tetraclorato per l'azione dell'acido solforoso in soluzione acquosa e bollente dà luogo a quest'altro prodotto clorato dell'idrochinone. Il liquido deve farsi bollire fino

a che non cambia più di colore, poi si raccolgono sopra un filtro i cristalli brunastri che sonosi formati, si lavano con acqua fredda, si seccano, e si disciolgono in un miscuglio di alcole e di etere; infine la materia cristallizzata si discioglie di nuovo nell'acido acetico concentrato e bollente, e colla filtrazione si separa una sostanza brunastra e glutinosa che imbrattava il prodotto.

Se il chinone tetraclorato contenesse un poco di chinone triclorato, il prodotto sarebbe accompagnato dall'idrochinone triclorato, ma si potrebbe purificare facendolo ripetutamente bollire nell'acqua, che scioglie il prodotto triclorato solamente (Gräbe).

L'idrochinone tetraclorato, o perclorato che dir si voglia, forma lamine incolore, perlacee, senza odore, nè sapore; non si scioglie nell'acqua, ma è molto solubile nell'alcole e nell'etere, e le sue soluzioni arrossano la laccamuffa. A 160° diviene un po' bruno, a 220° si colorisce fortemente di bruno e comincia a sublimarsi, aumentando ancora la temperatura si sublima prontamente, poi fonde, e col raffreddamento il liquido si rapprende in massa cristallina.

La soluzione alcolica di questo prodotto clorato precipita coll'acetato di piombo.

La potassa allungata e l'ammoniaca lo disciolgono; ma saturando con acido cloridrico si depone allo stato cristallino: la soluzione potassica satura a caldo raffreddandosi somministra un composto potassico cristallizzato in prismi, che all'aria arrossano prontamente, come fa la soluzione da cui si sono deposti.

L'ipoclorito di sodio agendo sopra la soluzione alcolica concentrata de l'idrochinone tetraclorato dà luogo ad aghi intensamente verdi, solubili nell'acqua e nell'alcole, che colla calcinazione producono chinone tetraclorato e carbone.

Scaldato con acido nitrico allungato o con cloruro ferrico si colorisce di giallo, e nello stesso modo si comporta col nitrato di argento aggiunto alla sua soluzione alcolica, ed in seguito alla riduzione dell'argento, il liquido raffreddato lascia cristallizzare pagliette rombiche gialle di chinone tetraclorato.

Sali ed eteri dell'idrochinone tetraclorato. — Gräbe (1868) è stato il primo che abbia potuto sostituire l'idrogeno del gruppo (OH) dell'idrochinone con un metallo o con un radicale organico.

Il *sale di potassio*, $C^6Cl^4(OK)^2$, si forma allorquando si discioglie l'idrochinone tetraclorato nella potassa, trattando poi il liquido con acido cloridrico si depone l'idrochinone tetraclorato. Il sale potassico scaldato a contatto dell'aria assorbe ossigeno e lascia deporre cristalli di cloranilato di potassio.

$$2(C^6Cl^4[OK]^2) + O^2 = \underbrace{2(C^6Cl^2(OK)^2\left\{\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.}_{\text{cloranilato di potassio}} + 4Cl$$

L'etere corrispondente a questo sale, o *idrochinone bietiltetraclorato*, $C^6Cl^4.(O,C^2H^5)^2$, è stato ottenuto facendo agire sul sale stesso l'ioduro di etile.

$$C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O\ K\\O.K\end{matrix}\right. + 2C^2H^5I = \underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}O\ C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{idrochinone dietiltetraclorato}} + 2IK$$

Cristallizza in aghi lunghi, incolori; è insolubile nell'acqua, più solubile nell'alcole freddo, solubilissimo nell'alcole bollente e nell'etere; fonde a 112°, si può sublimare senza alterarsi. Scaldato tra 130 e 140° con acido iodidrico ripristina idrochinone tetraclorato e ioduro d'etile.

Idrochinone diacetiltetraclorato, $C^6Cl^4(O.C^2H^3O)^2$ (Gräbe, 1868).

Si forma questo derivato acetilico dell'idrochinone tetraclorato per l'azione del cloruro di acetile sul chinone triclorato e tetraclorato, e sull'idrochinone tetraclorato. Si svolge del gas acido cloridrico, massime nel secondo caso, e rimane un corpo cristallino, che si lava e si sublima.

$$C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + \underbrace{2Cl.C^2H^3O}_{\text{cloruro d'acetile}} = \underbrace{C^6Cl^4\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.}_{\text{chinone diacetiltetraclorato}} + 2HCl$$

L'idrochinone diacetiltetraclorato forma aghi lunghi, incolori, rilucenti, fusibili a 245°, insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcole freddo e nell'etere. La lescivia di potassa bollente lo attacca appena; l'acido nitrico fumante e bollente lo trasforma in chinone tetraclorato; egli è per conseguenza un corpo assai stabile.

Idrochinoni bromosostituiti

Non si conosce che un solo prodotto bromosostituito, che è il tetrabromato, e neppure questo può ottenersi direttamente dall'idrochinone, ma sibbene si forma per la riduzione del chinone tetrabromato (bromanile).

Idrochinone tetrabromato, o *bromidranile*, $C^6H^2Br^4O^2$ (Stenhouse, 1854)

Preparasi facendo passare dell'anidride solforosa nel chinone tetrabromato sospeso nell'alcole caldo. Esso forma cristalli incolori, perlacei, quasi insolubili nell'acqua, solubili molto nell'alcole e nell'etere al calore fende, e facilmente si sublima in pagliette incolore.

Idrochinoni nitrosostituiti.

Idrochinone binitrato,

$$C^6H^2(AzO^2)^2O^2 = C^6H^2(AzO^2)^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Fu ottenuto da Strecker per lo sdoppiamento dell'arbutina (vedi alla pagina 300). Facendo bollire questo glicoside con acido solforico allungato, e poi lasciando raffreddare il liquido, si separano laminette lucenti, color d'oro, poco solubili nell'acqua fredda, ma solubili nell'acqua bollente, nell'alcole e nell'etere. La loro soluzione colorisce intensamente la pelle di rosso porpora.

L'idrochinone binitrato sembra che contenga $4^1/_2H^2O$, che perde a lato dell'acido solforico. Gli alcali e l'ammoniaca colorificano la sua soluzione acquosa in azzurro violetto intenso. La stessa soluzione dà un precipitato rosso-bruno con acetato di piombo, bollita con nitrato mercurioso produce un corpo che ha l'aspetto di polvere cristallina giallognola. I cristalli dell'idrochinone binitrato, infine, scaldati con acido nitrico, svolgono l'odore dell'iodoformio.

Solfidrati d'idrochinone (Wöhler, 1849).

Solfidrato trindrochinonico, $3(C^6H^6O^2).H^2S$. — Quando si fa traversare una corrente di gas solfidrico in una soluzione fredda e satura d'idrochinone si producono piccoli cristalli lucenti, che si disciolgono a caldo se si continua la corrente del gas, e per il raffreddamento lento si depongono in forma di romboedri incolori perfettissimi. Allo stato secco questo composto si mantiene inalterato, ma l'acqua ne svolge l'acido solfidrico, talmente che facendo bollire la sua soluzione acquosa si rigenera l'idrochinone.

Solfidrato tetrindrochinonico, $4(C^6H^6O^2).H^2S$. — Formasi quando si fa gorgogliare l'idrogeno solforato in una soluzione d'idrochinone satura e scaldata a 40° cent. e si presenta in prismi incolori molto allungati.

Acidi solfoconiugati dell'idrochinone.

Hesse (1859) ottenne dall'idrochinone, per mezzo dell'acido solforico fumante, e per mezzo dell'anidride solforica, due sostanze che considerò come due solfoacidi derivati da un idrochinone raddoppiato, e delle quali rappresentò la formazione nel modo seguente

$$2(C^6H^6O^2) + SO^3 + 2H^2O = C^{12}H^{10}SO^8, \textit{ acido solfobidrochinonico},$$

$$2(C^6H^6O^2) + 2SO^3 + H^2O = C^{12}H^{10}S^2O^{14}, \textit{ acido disolfobidrochinonico}.$$

Probabilmente questi due acidi sono solfederivati del chinidrone, piuttosto che dell'idrochinone (Kekulé).

Dall'acido chinico lo stesso Hesse ottenne, per mezzo sempre dell'acido solforico, un composto che può riguardarsi come idrochinone, in cui 2 atomi di idrogeno sono sostituiti 2 residui dell'acido solforico, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right.$. Oltre questa sostanza, che è così acido idrochinonbisolforico, ve ne hanno altre che in modo indiretto derivano dall'idrochinone, e sono

$$C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \qquad C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\H^2\\2(SO^3H)\end{matrix}\right. \qquad C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\4(SO^3H)\end{matrix}\right.$$

idrochinone — ac. idrochinonbisolforico — ac. idrochinontetrasolforico

$$C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\Cl^2\\2(SO^3H)\end{matrix}\right. \qquad C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\2(OH)\\2(SO^3H)\end{matrix}\right.$$

ac. bicloroidrochinonbisolforico — ac. tetraossibenzinbisolforico (ac. rutacromico)

Acido solfobidrochinonico, $C^{12}H^{10}SO^8$. — Si ottiene sciogliendo l'idrochinone nell'acido solforico fumante, saturando, in fatti, il liquido acido con carbonato di barite, si ottiene un sale neutro cristallizzato in aghi raggiati, il quale si scioglie facilmente nell'acqua e nell'alcole acquoso, poco nell'alcole assoluto, punto nell'etere. Questo sale, che rappresentasi con la formola $(C^{12}H^{10}SO^8)^2.\overset{\cdot\cdot}{Ba}$, contiene $3H^2O$ che perde sull'acido solforico, la sua soluzione è precipitata in azzurro intenso dal cloruro ferrico in eccesso, con l'acetato piombico dopo qualche tempo dà luogo alla formazione di prismi incolori, coll'acetato basico di piombo produce fiocchi bianchi, infine riduce i sali di argento.

Acido bisolfobidrochinonico, $C^{12}H^{10}S^2O^{14}$. — Formasi allorquando si pone l'idrochinone sotto una campana, nella quale possa assorbire l'anidride solforosa in vapore. Il prodotto che si ottiene si allunga con acqua, si neutralizza con carbonato di piombo, si filtra, si evapora fino a secco, il sale piombico si tratta con alcole, poi con acido solfidrico, l'acido isolato si satura con carbonato di potassa, e la materia evaporata a secco si tratta con alcole o si pone a cristallizzare. Il sale potassico per tal modo ottenuto, $C^{12}H^{10}KS^2O^{14}$, forma prismi incolori, o aghi

concentricamente aggruppati. Si scioglie nell'acqua e nell'alcole caldo, ma assai poco nell'alcole freddo; è anidro, e la sua soluzione, come quella dell'acido libero, è colorata in azzurro intenso dal cloruro ferrico; con l'acetato basico di piombo dà un precipitato, e riduce i sali d'argento. L'acido bisolfidrochinonico è capace di cristallizzare; ma poco si sa dei suoi caratteri specifici.

Acido idrochinonbisolforico, $C^6H^4O^2(SO^3H)^2$. — Si forma per la reazione dell'acido solforico sull'acido chinico, in quale anche nell'acido solforico ordinario si scioglie, e riscaldando svolgesi ossido di carbonio e resta acido idrochinonbisolforico. Per ottenerlo pertanto devesi affondere a poco a poco dell'acido solforico fumante sull'acido chinico polverizzato, fino a che si nota svolgimento di gas, poi si scalda moderatamente, si allunga con molta acqua lo sciroppo bruno ottenuto, e si tratta con carbonato di bario, si filtra e si evapora; dal sale baritico si isola infine l'acido idrochinonbisolforico. Il quale non si è potuto ottenere cristallizzato, è molto solubile nell'acqua e nell'alcole. I suoi sali invece cristallizzano bene ed assai facilmente. Sia libero, sia allo stato salino riduce i sali di argento, colorisce in azzurro intenso il cloruro ferrico, ma la colorazione scompare lentamente all'aria, prontamente per l'azione del calore, degli acidi e di molti sali. Sottoponendo alla distillazione secca il sale di bario si sublima idrochinone e chinidrone.

Idrochinonbisolfati

Il sale di potassio, $C^6H^4O^2(SO^3K)^2 + H^2O\,1/2$, a 150° diviene anidro, si scioglie nell'acqua in lapecie se calda, poco nell'alcole; forma prismi lucenti.

Il *sale d'ammonio* forma grossi cristalli.

Il *sale di calcio*, $(C^6H^4O^2.2(SO^3))^2.\overset{\cdot\cdot}{Ca} + 3H^2O$, si depone cristallizzato da una soluzione di sale di potassio mescolato con cloruro di calcio.

Il *sale di bario* cristallizza in bei prismi, si scioglie nell'acqua calda e nell'acqua fredda, e nell'alcole è poco solubile, secato all'aria contiene $4H^2O$, che perde verso 120°. La sua formola è

$C^6H^4O^2.(SO^3)^2.\overset{\cdot\cdot}{Ba}$. Mescolando una soluzione concentrata di sale di bario con un'altra soluzione di acetato neutro di piombo si separa un voluminoso precipitato, che poi diviene cristallino (aghi setacei microscopici) di un sale basico $C^6H^4O^2.2SO^3\overset{\cdot\cdot}{Pb}OH$.

Acido β idrochinonbisolforico o acido β idrochinondisolforico, $C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\H^2\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right.$ (Gräbe, 1868). — Questo acido è isomero con il precedente, che si ottiene per l'azione dell'acido solforico sull'acido chinico. Si ottiene il sale potassico dell'acido β in più modi dal corrispondente tiocronato: ma si prepara meglio collo scaldare il tiocronato (vedi a pagina 299) con acqua tra 140 e 150°. Avvenuta la trasformazione, si precipita il liquido con acetato basico di piombo, e il sale insolubile si scompone con acido solfidrico. L'acido β idrochinonbisolforico cristallizza in lamine, è deliquescente, si scioglie nell'alcole, è appena solubile nell'etere. Esso possiede reazione fortemente acida; si colorisce in azzurro col cloruro ferrico.

Il β *idrochinondisolfato di potassio* contiene $4H^2O$, cristallizza in prismi lucidi con faccie terminali oblique, è molto solubile nell'acqua calda, si colorisce in azzurro intenso col cloruro ferrico, colorazione che col riscaldamento passa al bruno.

Il *sale di calcio* si ottiene saturando l'acido libero con carbonato di calcio, ed è un composto molto solubile nell'acqua, che forma lamine cristalline.

Acido tricloroidrochinonsolforico, $C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\Cl^3\\(SO^3H)\end{matrix}\right.$ (Gräbe, 1868). — Si ottiene sciogliendo il chinone triclorato in una soluzione calda di solfito potassico. Nell'acqua madre resta sciolto un sale che sembra l'ecticronato di potassio. Il tricloroidrochinonsolfato si purifica facendolo cristallizzare nell'acqua, e si ottiene sotto la forma di cristalli microscopici contenenti una molecola di acqua di cristallizzazione, che si svolge tra 110 e 120°. È solubile nell'alcole, poco solubile nell'acqua fredda, più assai nell'acqua calda.

L'acetato di piombo produce con esso un precipitato solubile negli acidi, il percloruro di ferro lo colorisce di azzurro intenso. Questo sale potassico si rappresenta colla formola $C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\Cl^3\\(SO^3K)\end{matrix}\right. + H^2O$.

L'acido libero cristallizza in lunghi aghi deliquescenti, ed è solubile nell'alcole e nell'etere: si ottiene trattando il sale basico di piombo (preparato per doppia scomposizione) con acido solforico, ed evaporando il liquido acido a bagno maria sull'acido solforico.

Per l'azione degli alcali e dell'aria si converte in acido monocloroidrodiossichinonsolforico:

$$C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\Cl^3\\(SO^3K)\end{matrix}\right. + 2(KHO) + O^2 = C^6\left\{\begin{matrix}O^2\\Cl\\(OK)^2\\(SO^3K)\end{matrix}\right. + 2HCl + 2(H^2O).$$

Infine riduce a caldo il nitrato d'argento.

Acido monocloridrodiossichinonsolforico,

$$C^6\begin{cases}O^2\\Cl\\OH^2\\(SO^3H)\end{cases}$$ (Graebe, 1868)

Si prepara mescolando una soluzione di tricloroidrochinonsolfato potassico con potassa caustica ed esponendo il liquido a contatto dell'aria in una cassula larga e piatta, fino a che si separano aghi rossi. Purificato per cristallizzazione nell'acqua bollente, questo sale potassico corrisponde alla formola

$$C^6\begin{cases}O^2\\Cl\\(OK)^2\\(SO^3K)\end{cases} + 2H^2O$$, esso sciogliesi bene nell'acqua, è poco solubile nelle soluzioni alcaline, insolubile nell'alcole.

Aggiungendo ad una soluzione concentrata di così fatto sale dell'acido cloridrico, si forma un precipitato giallo cristallino, che si scioglie nell'acqua, forma un soluto rosso, da cui si ottengono poi lamelle gialle.

È questo un sale acido che contiene un atomo solamente di potassio $C^6\begin{cases}O^2\\Cl\\(OH)^2\\(SO^3K)\end{cases}$.

Gräbe, cui devesi la scoperta di questi due sali, fa notare che essi hanno grande analogia coll'acido cloranilico e coi cloranilati di potassio di fatti si ha:

Monoclorobiossichinonsolfato acido di potassio, $= C^6\begin{cases}O^2\\(OH)^2\\Cl\\SO^3K\end{cases}$ — *acido cloranilico* — $C^6\begin{cases}O^2\\OH^2\\Cl\\Cl\end{cases}$

Monoclorobiossichinonsolfato neutro di potassio — $C^6\begin{cases}O^2\\(OK)^2\\Cl\\SO^3K\end{cases}$ — *cloranilato di potassio* — $C^6\begin{cases}O^2\\(OK)^2\\Cl\\Cl\end{cases}$

Acido bicloroidrochinonbisolforico (o *acido bisolfobiclorosaltcilico*) (Hesse, 1863). — Quest'acido, scoperto da Hesse e poi studiato da Greiff, si forma per la reazione del solfito acido di ammoniaca o di potassio sul chinone tetraclorato (cloranile): se si adopera solfito acido di potassio in soluzione piuttosto concentrata si produce nello stesso tempo dell'acido tiocronico. In tale reazione dapprima il chinone tetraclorato è dal solfito trasformato in idrochinone tetraclorato; poi $2(SO^3H)$, cioè 2 residui della molecola del solfito acido, prendono il posto di due atomi di cloro. Si ha dunque

$$\underbrace{C^6\begin{cases}2(OH)\\Cl^2\\Cl^2\end{cases}}_{\text{idrochinone tetraclorato}} + \underbrace{2(KSO^3H)}_{\text{solfito acido di potassio}} - 2(KCl) + \underbrace{C^6\begin{cases}2(OH)\\Cl^2\\2(SO^3H)\end{cases}}_{\text{acido bicloroidrochinonbisolforico.}}$$

Per preparare l'acido bicloroidrochinonbisolforico si fa bollire il chinone tetraclorato (cloranile) in una soluzione concentrata di solfito acido di ammoniaca, poi si lascia raffreddare, e col lungo riposo si formano cristalli incolori di bicloroidrochinonbisolfato di ammonio, che si purificano facendoli ricristallizzare per soluzione nell'acqua e nell'alcole (Hesse).

Preparando il tiocronato di potassio, si ottiene come prodotto secondario, ove la soluzione del solfito acido non sia molto concentrata, del bicloroidrochinonbisolfato di potassio, che si può far ricristallizzare sciogliendolo nell'acqua, giacchè è meno solubile del tiocronato predetto (Greiff). D'altra parte quei due sali possono separarsi mercè dell'alcole, in cui il bicloroidrochinonbisolfato di potassio è più solubile del tiocronato (Hesse).

L'acido bicloroidrochinonbisolforico non è conosciuto che allo stato di soluzione acquosa; i suoi sali sono incolori e ben cristallizzati: tanto l'uno quanto gli altri sono coloriti di bell'azzurro intenso dal cloruro ferrico; ma la colorazione scompare coll'aggiunta di un acido. Gli alcali colorano la soluzione di quest'acido o dei suoi sali di rosso bruno; e gli acidi ne fanno poi precipitare dell'acido tiocronico. Se si affonde in una soluzione calda di un alcali, come sarebbe una lisciviа di potassa o di soda, si separa tosto o quasi subito un precipitato giallo di tiocronato alcalino. L'acqua di barita nello stesso modo fa precipitare tiocronato di bario; ed anche l'ammoniaca opera la medesima metamorfosi (Greiff, 1863).

Bicloroidrochinonbisolfati.

Il *sale di potassio*, $C^6H^2Cl^2O^2\ 2(SO^3K) + 2H^2O$, cristallizza in iscaglie ridescenti bianche, leggerissime, abbaglianti, poco solubili anche nell'acqua calda, e meno ancora nell'alcole; esso perde la sua acqua di cristallizzazione a 100°.

Il *sale di ammonio*, $C^6H^2Cl^2O^2.2(SO^3.AzH^4)^2$

$+ 2H^2O$, somiglia nell'aspetto e nella solubilità al sale potassico. Il *sale di bario* si depone in prismi incolori da una soluzione di sale ammonico misto a cloruro di bario; si scioglie discretamente nell'acqua bollente, è quasi insolubile nell'alcole.

L'acetato di piombo induce nella soluzione dei *sali alcalini* un precipitato giallo amorfo, che a poco a poco si scioglie nel liquido che diviene acido; se si affonde ammoniaca, si separa invece un sale basico giallognolo che ha l'aspetto di polvere amorfa,

$$C^6H^2Cl^2O^2.(SO^3)^2.P\overset{\prime\prime}{b} + 2(P\overset{\prime\prime}{b}O).$$

Acido idrochinontetrasolforico o acido tiocronico, $C^6H^2O^2.4(SO^3H)$ (Hesse). — Questo prodotto si forma, come sopra abbiamo indicato, insieme all'acido bicloroidrochinonbisolforico, allorquando i solfiti acidi alcalini reagiscono sul chinone tetraclorato: e si può ben ammettere che prenda origine per l'azione del solfito sull'acido bicloroidrochinonbisolforico formatosi nel primo periodo della reazione

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\Cl^2\\2(SO^3O^4)\end{matrix}\right.}_{\text{ac. bicloroidrochinonbisolforico}} + 2(KSO^3H) = 2KCl + \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\4(SO^3H)\end{matrix}\right.}_{\text{ac. idrochinontetrasolforico.}}$$

Ma si potrebbe ben anco formare per la diretta azione del chinone tetraclorato con il solfito acido di potassio:

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\Cl^4\end{matrix}\right.}_{\text{chinone tetraclorato}} + 4(KSO^3H) = 4KCl + \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\4(SO^3H)\end{matrix}\right.}_{\text{ac. idrochinontetrasolforico o ac. tiocronico.}}$$

Per preparare questo acido si scioglie a caldo il chinone tetraclorato in una soluzione concentrata di solfito acido di potassio, e per il raffreddamento si depongono dapprima scaglie bianche di bicloroidrochinonbisolfato alcalino, poi cristalli gialli di tiocronato. Le scaglie gialle si separano, almeno in parte, per frazionata cristallizzazione nell'acqua; si bolle poi il tiocronato alcalino con alcole allungato, che scioglie tutto il bicloroidrochinonbisolfato, ed il residuo si fa cristallizzare per mezzo dell'acqua (Hesse). Anche col solfito acido di sodio si può preparare l'acido tiocronico; siccome il tiocronato sodico è molto solubile, non cristallizza che dalle soluzioni molto concentrate (Greiff).

È preferibile di adoperare il solfito neutro, giacchè in questo caso si formano piccolissime quantità di acido dicloroidisolfoidrochinonico (Gräbe).

Scaldando la soluzione dell'acido idrochinontetrasolforico, o tiocronico che dir si voglia, si scompone quest'acido, il quale allo stato di libertà è poco o punto conosciuto. I suoi sali però cristallizzano assai bene, riducono i sali d'argento; colorano in rosso bruno intenso il cloruro ferrico, danno luogo a colorazione rosso-bruna a contatto degli alcali, segnatamente coll'aiuto del calore; nel qual caso producesi dell'acido eutiocronico.

Idrochinontetrasolfati o tiocronati.

Sale di potassio, $C^6H^2O^2.4(SO^3K)+3H^2O$, (seccato all'aria) forma prismi color di solfo, che nello stato ordinario contengono $4H^2O$ di cristallizzazione; è poco solubile nell'acqua bollente, insolubile nell'alcole. La sua soluzione acquosa produce coi sali neutri di bario e di piombo precipitati amorfi; in presenza dell'ammoniaca i composti di bario sembra dien luogo ad un sale basico.

Scaldando il tiocronato di potassio con l'acqua in vaso chiuso tra 130 e 140°, si formano prismi incolori di idrochinondisolfato potassico:

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\4(SO^3K)\end{matrix}\right.}_{\text{tiocronato di potassio}} + 2H^2O = \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\H^2\\(SO^3K)^2\end{matrix}\right.}_{\text{idrochinondisolfato potassico.}} + 2(SO^4KH)$$

La stessa trasformazione viene operata dall'acido cloridrico a 100°, e dagli agenti riduttori ($2HCl+Zn$) (Gräbe).

Acido tetraossibenzinbisolforico o acido eutiocronico, $C^6H^4O^4.2(SO^3H) = C^6.(OH)^4.(SO^3H)^2$. — Facendo agire gli alcali sopra l'acido tiocronico, Hesse ottenne l'acido eutiocronico; in modo consimile fu poi ottenuto anche da Greiff (1863) dall'acido bicloroidrochinonbisolforico. Nel secondo caso la sua formazione avviene a norma dello schema seguente:

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\Cl^2\\2(SO^3H)\end{matrix}\right.}_{\text{ac. dicloroidrochinonbisolforico}} + 2(KHO) = 2KCl + \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\2(OH)\\2(SO^3H)\end{matrix}\right.}_{\text{ac. tetraossibenzinbisolforico,}}$$

nel primo caso invece si spiega con la equazione:

$$C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\2(SO^3H)\\2(SO^3H)\end{matrix}\right. + 2(KHO) = 2KSO^4H + C^6\left\{\begin{matrix}2(OH)\\2(OH)\\2(SO^3H)\end{matrix}\right.$$

ac. idrochinontetrasolforico — ac. tetraoxibenzolsolforico e ac. eutiocroico.

Per preparare l'acido eutiocroico, ad una soluzione calda di bicromato di potassio si aggiunge a poco a poco una lisciva di potassa caustica concentrata: il liquido si fa rosso bruno, poi giallo intenso, ed infine si rapprende in una poltiglia cristallina di eutiocromato di potassio, che si lava con acqua, si scioglie in acqua calda, e si precipita o con una soluzione di potassa, o con alcole. Adoperando lisciva di soda caustica si ottiene nello stesso modo l'eutiocromato di sodio (Graff).

Si prepara anche scomponendo il sale baritico con acido solforico, evaporando a bagno maria e poi sull'acido solforico.

L'acido eutiocroico si ottiene anche facendo agire i solfiti sul chinone triclorato, di fatti Gräbe ha trovato quest'acido nelle acque madri del triclorodrochinonsolfato di potassio.

L'acido eutiocroico libero forma prismi o lamnette gialle, che sono molto solubili nell'alcole e nell'acqua, ma poco o punto nell'etere, le sue soluzioni sono giallo-brune: esso contiene 3 molecole di acqua di cristallizzazione.

I suoi sali sono per la maggior parte quadrometallici ($4M^{I}$), si sciolgono poco bene nell'acqua; tanto allo stato di libertà, quanto allo stato salino colorisce il cloruro ferrico di rosso bruno.

Tetraoxibenzolsolfati o eutiocromati.

Il *sale di potassio*, $C^6(OH)^2(OK)^2(SO^3K)^2 + 2^1/_2H^2O$ (Hesse), conserva $1H^2O$ anche a 130°, è poco solubile nell'acqua fredda, più nell'acqua calda, insolubile nell'alcole. Alla sua soluzione concentrata aggiungendo un poco di acido cloridrico od acetico, si depongono prismi di colore arancione, $C^6(OH)^2(OK)^2(SO^3K) + 2H^2O$, che possono essere fatti sciogliere e ricristallizzare nell'acqua: ma dalla potassa caustica sono trasformati di nuovo in sale giallo contenente 4K (Hesse).

Il *sale di sodio*, $C^6(OH)^2(ONa)^2(SO^3Na)^2 + 2^1/_2H^2O$ ($+ H^2O$, secondo Gräbe), è molto simile al precedente, ma meno solubile nell'acqua.

Il *sale di bario*, $C^6(OH)^2(O^2Ba)(SO^3)^2Ba + 3H^2O$ ($+ 4H^2O$, secondo Gräbe), ha color giallo ocraceo, ma da una soluzione calda si depone sotto la forma di precipitato cristallino.

Il *sale di argento* è anche esso di color giallo di ocra, e non si scioglie punto nell'acqua, $C^6\left\{\begin{matrix}O^2\\(OAg)^4\\(SO^3Ag)^2\end{matrix}\right.$.

Acido idroeutiocroico o acido tetraoxidisolfobenzinico, $C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^4\\(SO^3H)^2\end{matrix}\right.$ (Gräbe, 1868). — Facendo bollire l'eutiocromato di potassio con stagno ed acido cloridrico si forma il sale potassico dell'acido idroeutiocroico, $C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^4\\(SO^3K)^2\end{matrix}\right. + 2H^2O$; il quale per l'evaporazione del liquido cristallizza in bei prismi che si conservano incolori nel cloruro stannoso, ma all'aria rapidamente si colorano in arancione e lasciano deporre begli aghi rossi: si asciugano premendoli tra carta ed esponendoli nel vuoto. Una volta seccato questo sale è stabile, è più solubile nell'acqua bollente che nell'acqua fredda. Le soluzioni all'aria e a contatto degli ossidanti si colorano di rosso, riducono all'istante il nitrato di argento, al grado dell'ebollizione riducono anche il nitrato mercurioso, si colorano di rosso bruno col cloruro ferrico. A contatto di un eccesso di potassa e dell'aria, la soluzione dell'idroeutiocromato potassico lascia deporre cristalli di eutiocromato.

Il *sale sodico*, $C^6\left\{\begin{matrix}(OH)^4\\(SO^3Na)^2\end{matrix}\right. + 2H^2O$, forma prismi poco solubili nell'acqua fredda, solubilissimi nell'acqua bollente. Si prepara facendo bollire l'eutiocromato con stagno ed acido cloridrico.

Glico-idrochinone o arbutina (vedasi vol. II, pag. 375). — L'arbutina è da considerarsi come una combinazione eterea dell'idrochinone con il glucosio, di fatti essa per l'azione dell'emulsina si sdoppia in glucosio ed in un corpo che Kawalier disse arctuvina, ma che fu riconosciuto da Strecker come idrochinone:

$$\underbrace{C^{12}H^{16}O^7}_{\text{arbutina}} + H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucosio}} + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{idrochinone}}$$

Sdoppiamento che essa subisce anche per l'ebollizione con gli acidi allungati. La soluzione acquosa di arbutina con qualche goccia di percloruro di ferro dà una bella colorazione azzurra.

L'arbutina, anche se in piccole quantità, trattata con una goccia di acido nitrico concentrato, sciolta poi nell'alcole, dà coll'acido solforico una bella colorazione violetta, dovuta alla formazione del bioxtro-

chinone; ed il liquido colorisce la pelle in rosso scarlatto (Schiff).

L'arbutina scaldata con biossido di manganese ed acido solforico produce chinone, col cloro e col bromo, dà luogo, in presenza dell'acqua, ai prodotti di distillazione del chinone stesso.

L'arbutina riduce l'ossido d'argento convertendosi in diarbutina (Schiff, 1869).

L'acido nitrico concentrato la converte in un prodotto nitrosostituito; i cloruri di acetile e di benzoile danno luogo a prodotti di sostituzione (acetarbutina e benzarbutina) che non danno reazione alcuna col percloruro di ferro (Schiff, 1869).

Dinitrearbutina, $C^{12}H^{14}(AzO^2)^2O^7 + 2H^2O$ (Strecker, 1861). — Si ottiene questo prodotto nitroso sciogliendo l'arbutina nell'acido nitrico concentrato, ed aggiungendo alla soluzione gialla molte volte il proprio volume di alcole; col riposo e coll'evaporazione depongonsi cristalli di dinitrearbutina.

La dinitrearbutina forma cristalli giallo-chiari, aghiformi, solubili nell'acqua, poco nell'alcole, punto nell'etere; scaldati fondono, e col raffreddamento la materia riterna cristallina, a 110° perde tutta l'acqua di cristallizzazione. Facendo bollire la dinitro-arbutina con acido solforico allungato, si sdoppia in dinitroidrochinone e glucosio

$$\underbrace{C^{12}H^{14}(AzO^2)^2O^7}_{\text{dinitrearbutina}} + H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucosio}} + \underbrace{C^6H^2(AzO^2)^2O^2}_{\text{dinitroidro-chinone.}}$$

La dinitrearbutina si scioglie negli alcali caustici formando soluzioni rosso-giallastre, la sua soluzione acquosa scioglie una discreta quantità di calce o di baryta, e dà coll'acetato basico di piombo un precipitato arancione, che si scioglie nella soluzione calda dell'acetato stesso, ma pel raffreddamento si separa cristallizzato. In questo precipitato, che l'acqua scompone, e perciò nell'essere lavato si altera, si trova da 55 a 64 per 100 di ossido di piombo, mentre per sostituire tutta l'idrogeno dell'idrossile ce ne vorrebbero 65 per 100; perciò Schiff (1869), che ha ottenuto questo derivato metallico, lo rappresenta con la formula

$$\begin{matrix} C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ O^6Pb \end{matrix} \right. \\ C^6H^2 \left\{ \begin{matrix} O \\ (AzO^2)^2 \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

Costituzione dell'arbutina. — Uga Schiff (1869) trovando riconosciuto che l'idrogeno negli ossidrili della parte glicosica dell'arbutina può essere sostituito dai radicali acidi nello stesso modo che avviene per la salicina, e che nell'arbutina anco l'idrogeno ossidrilico dell'idrochinone si presta ad una tale sostituzione, mentre l'idrogeno alcoolico della parte salicilica della salicina a ciò non si presta, esprime la correlazione tra la salicina e l'arbutina colle formole seguenti

$$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^7 \left\{ \begin{matrix} O \\ (OH)^4 \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} O \\ CH^2\,OH \end{matrix} \right. \end{matrix}}_{\text{salicina e glico-salgenina}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^6H^7 \left\{ \begin{matrix} O \\ (OH)^4 \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix}}_{\text{arbutina e glico-idrochinone.}}$$

Pentacetilarbutina,

$$C^{22}H^{26}O^{10} = \begin{matrix} C^6H^7 \left\{ \begin{matrix} O \\ (O\,C^2H^3O)^4 \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} O \\ O.C^2H^3O. \end{matrix} \right. \end{matrix} \quad \text{(Schiff).}$$

Se si scalda il cloruro di acetile o, meglio, l'anidride acetica con l'arbutina disseccata, avviene la sostituzione dell'acetile all'idrogeno, a 60° circa la reazione ben presto si effettua, dopo di che, aggiungendo un grande volume di etere, si determina la precipitazione di una sostanza cristallizzata in lamine lucenti, che è la pentacetilarbutina, della quale se ne può ottenere altra porzione dall'acqua madre colla evaporazione e coll'aggiunta di acqua al residuo.

La pentacetilarbutina forma lamine cristalline bianche, oppure aghi, non si scioglie nell'acqua, al contrario si scioglie bene nell'etere, e meglio ancora nell'alcole; la sua soluzione alcoolica scaldata con acido solforico dà etere acetico, glucosio e idrochinone. L'acido solforico concentrato la discioglie colorandosi di giallo.

Dinitropentacetilarbutina, $C^{22}H^{24}(AzO^2)^2O^{10}$. — La pentacetilarbutina si discioglie nell'acido nitrico concentrato, formando un liquido giallo, da cui si depone un composto cristallino, che è la *dinitropentacetilarbutina*, la quale può essere ottenuta direttamente anche dalla dinitrearbutina per l'azione dell'anidride acetica. Forma cristalli bianchi, si scioglie poco nell'etere e nell'alcole freddo, punto nell'acqua, molto nell'alcole bollente; anche gli acidi la sciolgono colorandosi di giallo. A freddo la potassa caustica la converte in dinitrearbutina, coll'ajuto del calore lo stesso alcali dà luogo ad una colorazione violetta (nitro-idrochinone), l'acido solforico agendo nella soluzione acquosa di questo prodotto nitrosato lo sdoppia in glucosio, acido acetico e dinitroidrochinone.

Pentabenzarbutina,

$$C^{32}H^{26}O^{10} = \begin{matrix} C^6H^7 \left\{ \begin{matrix} O \\ (O\,C^7H^5O)^4 \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} O \\ (O.C^7H^5O) \end{matrix} \right. \end{matrix} \quad \text{(Schiff).}$$

Si ottiene come la pentacetilarbutina facendo agire il cloruro di benzoile sull'arbutina a 100°, poi sg-

gnando dell'etere precipita una polvere cristallina, insolubile nell'acqua, poco solubile anche nell'alcole bollente. L'acido nitrico concentrato la colorisce di giallo, ma non la discioglie. Il liquido etereo da cui è precipitata questa sostanza, che è appunto la pentabenzarbutina, evaporato ed aggiuntovi dell'acqua, lascia deporre la *dibenzoarbutina*, $C^{19}H^{18}O^{7}(C^{7}H^{5}O)^{2}$, che è sostanza di aspetto resinoso, ma solubile nell'alcole caldo, e precipitata di nuovo con acqua, si può ottenere sotto la forma di polvere bianca.

Dibenzotriacetarbutina, $C^{19}H^{14}O^{7}\left\{\begin{matrix}C^{7}H^{5}O)^{2}\\(C^{2}H^{3}O)^{3}\end{matrix}\right.$ (Schiff). — Scaldando la dibenzoarbutina con anidride acetica si produce la *dibenzotriacetarbutina*, che si presenta come polvere bianca cristallina, solubile nell'alcole.

Diarbutina o glucochendrone, $C^{12}H^{16}O^{14}$ (Schiff, 1869). — Se ad una soluzione acquosa di arbutina scaldata tra 50 e 60° si aggiunge a poco alla volta del carbonato di argento precipitato di recente, fino a tanto che si svolga anidride carbonica, e che il color bianco del precipitato scompaia, e si scalda dopo insieme ad un piccolo eccesso di carbonato argentico per poco tempo, si ottiene un liquido giallo, che non contiene più arbutina; se si aggiunge quindi qualche goccia di acido cloridrico, si filtra e si evapora, si ottiene una sostanza poco colorata, assai solubile nell'acqua, non facile a cristallizzare, che però l'alcole precipita dalla sua soluzione acquosa in fiocchi cristallini. Tale sostanza è stata detta *diarbutina* o *glucochendrone* (glucosido del chendrone) perchè formata dall'unione di due molecole di arbutina con eliminazione di una molecola d'idrogeno; e perciò si rappresenta colla formola:

$$C^{6}H^{7}O\left\{\begin{matrix}(OH)^{4}\\O\end{matrix}\right.$$
$$C^{6}H^{6}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$$
$$C^{6}H^{6}\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$$
$$C^{6}H^{7}O\left\{\begin{matrix}O\\(OH)^{4}\end{matrix}\right.$$

La diarbutina non ha sapore amaro, si scioglie nell'anidride acetica, e l'etere precipita da questa soluzione fiocchi bianchi di un derivato acetilico. Coll'acido nitrico dà origine ad un prodotto nitrosostituito giallo, che coll'acido solforico allungato non produce diantraidrochinone. Colla mace e l'acido solforico si può trasformare la diarbutina in arbutina per l'aggiunta di 2 atomi di idrogeno.

CHINOTANNICO ACIDO (chim. gen.). — Fu detto anche *acido cincotannico*, ed è una specie particolare di tannino, diverso dall'acido gallotannico, contenuto nella corteccia di china, onde trae la proprietà di precipitare in giallo-grigio la soluzione di tartaro emetico, di colorare in verde i sali di ferro, e precipitare la gelatina. Sembra che corra una qualche differenza tra i tannini delle diverse chine, poichè, come osservarono Pelletier e Caventou, quello delle chine rosse e delle brune precipita in verde scuro i sali ferrici, e quello delle gialle li precipita in giallo chiaro.

Per prepararlo si fa un decotto di corteccia di china, si mesce con tenue quantità di magnesia, che ne separa il rosso cinconico, si filtra, si versa nel liquido dell'acetato neutro di piombo, si ha un precipitato che si scompone nell'acqua coll'acido solfidrico, e, separato il solfuro di piombo formatosi nel liquido, si tratta con acetato basico di piombo, e il nuovo precipitato si scioglie nell'acido acetico diluito. Con questo mezzo si ha la separazione di altra quantità di materia colorante, per cui devesi filtrare ancora, e precipitare con ammoniaca il filtrato. Si raccoglie un precipitato di colore giallo, che si deve scomporre nell'acqua coll'acido solfidrico, filtrare, trattare il liquido con soluzione alcoolica di acetato di piombo neutro per ottenere il chinotannato di piombo in istato finalmente di bastevole purità, che si scompone nuovamente con acido solfidrico, evaporando in ultimo sotto campana con acido solforico ed un misto di solfato ferroso e pezzetti di potassa caustica. L'acido chinotannico rimane in istato secco ed alquanto alterato.

L'acido chinotannico è amorfo, in massa fragile, sgraccepica, di un giallo chiaro, e diviene elettrico per sfregamento. Possiede sapore astringente ed amaro. Si discioglie senza che lasci residuo nell'acqua, tingendola di giallo chiaro, si scioglie similmente nell'alcole e nell'etere, e la soluzione eterea è quasi scolorita. Potrebbesi chiedere come non si adoperi l'etere per estrarlo dalla china; non vale, perchè il detto acido vi sarebbe combinato con alcali.

Quando è in soluzione acquosa assorbe con avidità l'ossigeno, e si converte in rosso cinconico (vedi Cinconico rosso); e tale reazione è accelerata dagli alcali fissi. Bollito, in soluzione concentrata, con tenue quantità di acido cloridrico, ingenera de' fiocchi rossi, solubili in verde nei liquidi alcalini.

È più solubile nei liquidi acidi che non ne l'acido gallotannico, tanto che non si può precipitare quando si tratta il decotto di corteccia di china o coll'acido solforico o coll'acido cloridrico concentrati.

Sottoposto a distillazione secca svolge un lieve odore di fenolo. Precipita la gelatina, l'amido e l'albumina a somiglianza dell'acido gallotannico; produce un precipitato giallo-grigio coll'emetico, e tinge di verde i sali ferrici. In combinazione colle basi forma de' composti che assorbono l'ossigeno dell'aria con più avidità che non facciano i gallotannati.

Schwarz col mezzo dell'analisi vi trovò 44.75 per 100 di carbonio, 5.49 d'idrogeno, 49.76 d'ossigeno. Non si ne può dedurre una formola sicura. Schwarz a nuova dedotta $C^{14}H^{10}O^{8}$, rendendone alla vecchia notazione.

CHINOVA (zucchero di), $C^{24}H^{40}O^{20}$ (chim. gen.). — Hinsberg e Gilm estrassero una sostanza zuccherina particolare, scaldando con acido cloridrico, facendo agire il gas acido cloridrico sul sugero di chinova, o chinovino, in soluzione alcoolica. Facendo evaporare il liquido finchè l'acido chinovico sia cristallizzato, si neutralizza accuratamente l'acqua madre, valendosi del carbonato acido di soda o del carbonato di piombo; si filtra per separare il precipitato, il quale deve essere lavato con una piccola quantità di alcole assoluto, si evapora il filtrato fino a secchezza e a 100°, si tratta con acqua il residuo, si evapora di nuovo e si ripiglia con alcole assoluto. La soluzione alcoolica messa a evaporare fornisce lo zucchero di chinova in forma di una massa igroscopica e non cristallizzabile, possedente un lieve gusto di zucchero. Mantenuto a temperatura di 100° per qualche tempo, perde una tenue quantità di acqua, riduce la soluzione cupro-alcalina solo allorchè sia molto concentrata, assume odore di caramella quando si scalda fino a decomporsi, somiglia alla mannitina più di qualunque altra qualità di zucchero.

CHINOSTANNICO ACIDO (chim. gen.). — Sorta di tannino che Hinsberg estrasse dalla corteccia della *cinchona nova* e della *cinchona succirubra*. Somiglia per molte proprietà all'acido chinotannico, tranne che ne differisce pel sapore amaro e non astringente, e perchè non precipita la gelatina ed il tartaro emetico. All'analisi fornì 51.8 per 100 di carbonio, 5.8 d'idrogeno, 42.4 di ossigeno. Hinsberg a nuova dedotta la formola (secondo la vecchia notazione) $C^{34}H^{40}O^{17}$.

CHINOVICO ACIDO, $C^{24}H^{40}O^{4}$ (chim. gen.). — Fu dato da principio questo nome all'amaro di chinova o chinovino, posteriormente fu applicato a designare il prodotto di natura acida che Hinsberg e Gilm ottennero da l'azione dell'acido cloridrico anidrico sullo zucchero di chinova dal chinovino.

Per prepararlo si fa gorgogliare una corrente di gas acido cloridrico disciolto in una soluzione di chinovino nell'alcole concentrato, la reazione avviene con sviluppo di calore, e l'acido chinovico si dispone in forma di una polvere bianca a cristalline, mentre lo zucchero di chinova rimane in soluzione.

Per avere l'acido chinovico puro fa d'uopo che si lavi con alcole, si faccia sciogliere per bollitura in grande quantità di alcole concentrato, si distilli ricuperando una parte dell'alcole e si lasci raffreddare. La chinova si depone coll'aspetto di una polvere bianca, composta di lamine romboidali appartenenti al sistema trimetrico, è insipida, insolubile nell'acqua, pochissimo nell'alcole freddo, poco nell'etere e facilmente nell'alcole bollente, possiede le proprietà di un acido debole e si discioglie negli alcali; dalla soluzione ammoniacale è precipitata in massa gelatinosa dagli acidi forti, la quale, lasciata sotto il liquido col tempo si fa polverosa; in soluzione alcoolica non si colorisce per mezzo del percloruro di ferro.

L'acido chinovico, scaldandolo fino a 140°, non perde di peso; a calore più forte e su lamina di platino si fonde, per indi solidificarsi in una massa screpolata, a più alta temperatura svolge dei vapori simili a quelli dell'incenso, arde con fiamma senza che lasci residuo. Sottoposto a distillazione secca fornisce un olio volatile simile all'essenza di trementina, con vapori che hanno l'odore dell'incenso, ed un liquido giallo ambrato, il quale si condensa nel collo della storta. È lentamente intaccato dall'acido cloridrico e dall'acido nitrico bollente, si scioglie nell'acido solforico, d'onde è riprecipitato dall'acqua, reagisce col pentacloruro di fosforo, di modo che trattato e scaldato con esso in liquidi, svolge gas acido cloridrico, con formazione di oxicloruro di fosforo quando si distilla, e di un residuo fisso e bruno.

Chinovati. — L'acido chinovico è bibasico, e la formola de' sali a cui dà nascimento mostra essere $C^{24}H^{38}M^{2}O^{4}$. Si scioglie negli alcali e decompone i carbonati alcalini, in soluzione ammoniacale quando si evapora perde ammoniaca, nella detta soluzione precipita i sali dei metalli pesanti.

Chinovato di potasso, $2(C^{24}H^{38}K^{2}O^{4})\,3H^{2}O$. — Precipita in forma di una materia pastosa allorchè si aggiunge una lievissima concentrata di potasso caustico ad una soluzione ammoniacale e concentrata dell'acido. Posto a seccare ritiene 2 atomi di acqua di combinazione fino a 160°.

Chinovato di soda. — Si prepara come il precedente, e con rassomiglia per l'aspetto e le proprietà.

Chinovati di barite, stronziana e calce. — Sono precipitati gelatinosi che si depongono allorchè si aggiunge il cloruro di uno dei detti metalli alla soluzione ammoniacale dell'acido.

Chinovato di rame, $C^{24}H^{38}CuO^{4},5H^{2}O$. — Precipitato di un azzurro chiaro, il quale dopo che fu scaldato a 120° corrisponde precisamente per la composizione alla data formola.

Chinovato d'argento, $C^{24}H^{38}Ag^{2}O^{4}$. — Precipitato caseoso, poco alterabile allorchè si espone alla luce e che rimane nero allorquando si secca nel vuoto e si scalda a 120°.

CHINOVINO ed AMARO DI CHINOVA, $C^{30}H^{50}O^{8}$ (chim. gen.). — Fu anche detto *acido chinocotoro*, *acido chinovico*. Sostanza che fu trovata da Pelletier e Caventou nella corteccia della *cinchona*

sono, e falsa china, e poscia da Schwarz e De Vry in quella della china vera. Recisbeder e Hlasiwetz avrebbero osservato che dall'azione degli acidi e degli alcali non acido cosmico si separava e chinovina, od altro corpo di natura e proprietà somiglianti.

Per prepararlo si fa bollire la corteccia della cinchona nova con latte di calce, si precipita l'estratto con acido cloridrico, si purifica sciogliendolo nell'alcole, si ripercipita con acqua, e si ripete tale operazione finchè il prodotto sia scolorito del tutto. Stando a De Vry, se trattasi col cloroformio l'amaro di chinova grezzo, ricavato dalla china vera, si giunge a separarlo dall'acido chinovico che l'accompagna, perchè il primo è solubile nel detto liquido ed anche lentamente nell'alcole, mentre l'acido chinovico è insolubile nel cloroformio e lievemente solubile nell'alcole. Dal procedendo dall'amaro delle parti diverse della cinchona calisaya coltivata a Java si ottenne 2.57 per la parte legnosa delle radici, 1.06 per la corteccia delle stesse, 1.80 per tronco, 0.36 per la corteccia del tronco, 0.68 per la corteccia dei rami legnosi, 0.85 per i rametti erbacei, 0.23 per le foglie secche. Il totale dell'amaro di chinova nei diversi organi (eccettuate le foglie che non contengono alcaloidi) è in proporzione inversa degli alcaloidi ivi presenti.

Il chinovino quando è secco è un pezzetto amorfo, secondo l'aspetto della gomma, di sapore schiettamente amaro, insolubile nel cloroformio, quasi insolubile nell'acqua, discretamente nell'etere, facilmente nell'alcole, ma non cristallizza dalle soluzioni. Quando è disciolto ruota a destra la luce polarizzata meno fortemente tuttavia che non faccia l'acido chinovico.

Le analisi fattene da parecchi chimici si mostrano discordanti, e ciò probabilmente perchè il chinovino analizzato non era puro e conteneva una certa proporzione di acido chinovico o mesocinnamo. La formola riportata di sopra si riferisce ai numeri che risultarono dalle analisi di Hlasiwetz.

Per via di distillazione secca forniscono un olio denso, che manifesta odore d'incenso e di petrolio ed inoltre una sostanza in cristalli setacei, ma questi si trovano quantità. Coll'acido nitroso svolge vapori rutilanti, aggiungendo acqua alla soluzione formatasi, ne precipita una materia fiocosa ed amorfa, non una resinosa, senza che si ingenerii acido benzoico.

La soluzione alcoolica, fatto agire sul gas acido cloridrico secco, si sdoppia in acido chinovico e una chiara di chinova:

$$\underbrace{C^{44}H^{84}O^{8}}_{\text{chinovino}} + HO \quad \underbrace{C^{44}H^{86}O^{9}}_{\text{ac. chinovico}} + \underbrace{C^{44}H^{80}O^{8}}_{\text{anchiero di chinova.}}$$

CHINOVOSO ACIDO, $C^{44}H^{86}O^{9}$ (*chim. gen.*). — Kawalier estrasse quest'acido insieme con altri prodotti dalla gomma del pesco *sylvestris*.

Per prepararlo si tagliuzzano e si fanno bollire con alcole di 0.40. Si filtra la decoccione alcoolica e si distilla a bagno maria, con che passa la maggior parte dell'olio volatile insieme coll'alcole. Si separa trattato una massa resinosa di un verde scuro, che contiene dell'acido cerapico, l'acido chinovoso e una minor quantità di olio volatile, mentre nella parte liquida, che è di aspetto torbido, rimane della paraperina, dello zucchero, dell'acido camptonnico, dell'acido pectinnico e traccie di acido citrico.

La materia resinosa dev'essere disciolta nell'alcole di 0.40 e trattata con soluzione alcoolica di acetato neutro di piombo, che ne precipita del cerapato impuro di piombo. Si filtra, si satura il liquido con acido solfidrico, si filtra di nuovo per separarne il solfuro di piombo formatosi, e se ne ha un liquido di color giallo, il quale si distilla per ricuperare l'alcole. Rimane nella storta una resina semifluida, solubile in bruno non intiera nella potassa caustica diluita, e che, trattata col cloruro di calcio, forniscono la materia resinosa in precipitazione. Questa sono raccolte su filtro e lavate con acqua, e si separa filtrato, insieme co lavacri, dev'essere trattata con acido cloridrico in lieve eccesso. Se ne hanno dei fiocchi di un giallo languido, che sono di acido chinovoso, i quali vogliono essere purificati per via di ridissoluzione nella potassa diluita, scoloriti col nero animale, precipitando in ultimo con acido cloridrico.

L'acido chinovoso è una materia neutra e lievemente gialliguola, amorfa, fragile e che devesi fortemente elettrizzare allorchè si polverizza per triturazione. Si scioglie nell'acqua di calce, e nella soluzione versando nitrato d'argento, si forma un precipitato secco la composizione $C^{44}H^{84}O^{8}.5Ag^{2}O$, formola che altri scrivono nella maniera seguente: $2C^{44}H^{84}O^{8}.5Ag^{2}O.HO$.

CHINOVRENICO ACIDO (*chim. gen.*) — Fu scoperto da Liebig e si deponea talvolta dall'urina del cane. Allorchè si voglia ottenere, fa d'uopo che si alimenti un cane con grano solamente o con grano misto ad una trova quantità di carne, se ne raccolga l'urina, si evapori, vi si aggiunga dell'acido cloridrico e indi si lasci a sè per qualche tempo. Se si raccoglie la pentatura polverosa, si scioglie nell'acqua di calce, si diluisce con acqua la soluzione, si aggiunge acido cloridrico, l'acido chinovrenico si deponea in aghetti sottili e scoloriti, qualora si operassero con soluzione concentrata si avrebbe precipitato in forma di polvere.

L'acido chinovrenico arrossa il tornasole, scaldato in campanella di vetro si fonde in un liquido bruno, il quale si sublima compiutamente coll'aspetto di una materia bianca, cristallina e satanna, lasciando

un leve residuo di carbone. Così sublimato è solubile nell'alcole, mentre, quando la precipitata come si disse di sopra, è insolubile nell'alcole e nell'etere. Differisce dall'acido mico, perchè si scioglie facilmente nell'acido cloridrico bollente. È solubile nell'acido solforico diluito e nell'acido nitrico senza alterazione manifesta, e nel secondo quand'anche si scaldi ad ebollizione. Si scioglie inalterato nell'acido solforico concentrato e freddo, ma scaldando s'imbrunisce, ed aggiungendo acqua si depone un precipitato amorfo e cedrino, mescolato con cristalli dell'acido inalterato.

Allorchè si scalda fortemente l'acido chinurenico o da solo o colla calce, svolge un olio volatile che possiede l'odore del benzonitrile.

Chinurenati. — L'acido chinurenico è un acido debole. Si scioglie facilmente negli alcali caustici a freddo, a caldo nei carbonati alcalini, nell'acqua di calce ed in quella di baryta, neutralizzando le basi e ingenerando dei sali cristallizzabili. Il *chinurenato di baryta* è in gruppi piumosi di aghetti perlacei, il *chinurenato di calcio* è in gruppi stellati di aghi corti e fragili, ambedue i sali sono leggermente solubili nell'acqua. L'acido carbonico precipita l'acido chinurenico dalla soluzione del suo barytico.

Sottoposto all'analisi, diede i risultati seguenti: da 61,6 a 61,9 di carbonio, da 4,7 a 4,4 d'idrogeno, da 8,7 a 9,4 di azoto.

CHIOLITE (*chim. min.*) — Fluoruro di sodio e di alluminio, la cui composizione può dedursi dalle analisi seguenti di Rammelsberg (I) e di Hermann (II):

	I	II
F	57,51	57,53
Al	13,44	13,69
Na	24,05	23,78

Si trova presso Miask negli Urali. Cristallizza nel sistema dimetrico. È di colore biancastro e translucido. Durezza 4, peso specifico 2,72. Fusibilissima anche al solo calore di una fiamma di candela. Riscaldata in tubo aperto, la chiolite svolge fumi di acido fluoridrico che corrodono il vetro. Svolge pure il medesimo prodotto quando subisce l'azione dell'acido solforico.

CHITINA (*chim. gen.*) — Nome il quale fu dato da Odier a quella sostanza organica la quale forma le vesture degl'insetti e il tegumento esterno degli animali articolati. Fino ad ora non fu trovata nei vertebrati.

Si prepara facilmente esaurendo successivamente il tegumento esterno delle scarafaggio nero, dapprima con alcole, indi con etere, acido acetico ed acido bollente, tanto che rimanga un residuo indistinto e scolorato della forma del tegumento stesso. Fremy trattò il tegumento de crostacei, ed europea quello dei gambero, con acido cloridrico diluito e freddo per sciogliere i sali calcari, lavò con acqua stillata, bollì parecchie ore con una soluzione di potassa per sciogliere le materie albuminose, lavò di nuovo con acqua stillata, ed infine purificò il residuo indisciolto digerendolo con alcole e con etere.

La chitina così preparata è solida, trasparente, di aspetto corneo, insolubile nell'acqua, alcole ed etere, insolubile pure negli alcali e negli acidi diluiti a temperatura ordinaria. Non si conosce liquido che possa discioglierla, se contemporaneamente non la si ossida.

Quando è trattata coll'acido solforico concentrato si discioglie, diluendo in alcool con acqua e facendo bollire, si ne ha dello zucchero d'uva e dell'ammoniaca. Gli acidi cloridrico e nitrico concentrati la sciolgono ugualmente, e neutralizzandone le soluzioni coll'ammoniaca non succede precipitato, ma se ne ha uno versandovi una soluzione di tannino.

Allorquando la chitina, derivante dal granchio marino, è fatta bollire per varie ore coll'acido solforico diluito, non rimane intercata che delle membrane meno coerenti, mentre la maggior parte dei tegumenti solidi diviene disgregata, e, lavandola e promendola con acqua, acquista la consistenza dell'amido. Il liquido acido derivante dalla bollitura, quando sia saturato colla calce, svolge ammoniaca e fornisce zucchero d'uva, e tra i prodotti non si riscontra nè tirosina nè leucina.

Berthelot ottenne pure materia zuccherina dai tegumenti del granchio marino e dello scarafaggio, non che dalle elitre delle cantarida, fatte digerire nell'acido solforico concentrato fino a soluzione, indi versato il liquido in un volume di acqua bollente, cento volte quello dell'acido, e poi facendo bollire per un ora.

La parte dei tegumenti che non è solubile nell'acido solforico diluito è colorata di rosso bruno dall'iodio, come lo è similmente la chitina inalterata. Dopo l'azione dell'acido diluito se conservasi l'acido e prolungasi la bollitura, si discioglie nuova proporzione di materia zuccherina, mentre la parte indisciolta contiene sempre azoto. Togliendo di nuovo l'acido, la materia che rimase inalterata forma coll'acqua un emulsione torbida, che mette lungo tempo a schiarire, e che fatta evaporare spontaneamente lascia a residuo una specie di leve membrana, simile ad una pellicella, la quale produce coll'acqua d'iodo la reazione mentovata di sopra.

Le analisi fatte da diversi chimici tedeschi avrebbero condotto, per la chitina, alla formula $C^{14}H^{24}Az^{2}O^{9}$. Fremy avrebbe riscontrato nella chitina una proporzione minore di carbonio e maggiore di ossigeno, e non vi avrebbe trovato azoto, per lo che si avrebbe creduto che fosse isomera col cellulosio. Gerhardt considerò i risultati del Fremy come più esatti, per-

chè la chitina nella distillazione secca produrrebbe acido acetico ed olio empireumatico e non ammoniaca. Indagini posteriori non hanno sciolta la questione, tuttavolta sembra difficile che i chimici tedeschi cadessero in un errore tanto grave, quanto dovrebbesi ammettere accettando le conclusioni del Fremy, poichè le molte analisi che fecero, osservate di confronto, dimostrano una concordanza troppo notevole per reputarla sempremente fortuita. A comprova di quanto diciamo, daremo le mostovate analisi.

	Schmidt (media di 11 analisi)	Lehmann	Schlossberger	Städeler
Carbonio	46,64	46,73	46,64	46,32
Idrogeno	6,00	6,59	6,60	6,65
Azoto ..	6,56	6,49	6,56	6,14
Ossigeno	40,20	40,19	40,20	40,89
Totale	100,00	100,00	100,00	100,00

Städeler considerò la chitina come un glucoside, il quale si risolva, per mezzo degli acidi diluiti e bollenti (fissando 2 atomi d'acqua), in zucchero d'uva e lattammide (alanina o sarcosina), come dalla equazione

$$C^{9}H^{15}AzO^{6} + 2H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{3}H^{7}AzO^{2}.$$

Suppose anche che potesse derivare principalmente quella de' crostacei dall'aggiunzione del lattate di ammonio con gomma, eliminandosi 2 atomi di acqua.

$$\underbrace{C^{3}H^{4}O^{5},H,AzH^{4}}_{\text{lattato acido di ammonio}} + \underbrace{C^{6}H^{10}O^{5}}_{\text{gomma}} = \underbrace{C^{9}H^{15}AzO^{6}}_{\text{chitina}} + \underbrace{2H^{2}O}_{\text{acqua}}$$

Lassaigne dimostrò che la membrana esterna che forma l'inviluppo dei bachi da seta resiste agli alcali caustici concentrati, e si comporta come fa la chitina dei coleotteri, e Péligot, che l'analizzò dopo averla trattata colla potassa caustica, l'alcole, l'etere, l'acido acetico e il permanganato di potassa, la trovò composta di carbonio 48,13, idrogeno 6,90, azoto 8,30, ossigeno 36,67. Ripresa colla potassa caustica concentrata e calda, indi successivamente coll'acido solforico diluito, il permanganato, il bisolfito di soda, l'acido cloridrico e di nuovo idrato di potassa, contiene ancora 6,2 per 100 di azoto. Sperimentata coll'acido solforico e l'iodio inazzurrisce in qualche punto, col reattivo di Schweizer lascia di sciogliere un poco di materia, precipitabile in fiocchi coll'acido cloridrico, e che sarebbe cellulosa.

CHIVIATITE (*chim. min.*). — Raro minerale, simile nell'aspetto alla bismutina, raccolto a Chiviato nel Perù, in associazione colla pirite e la baritina. L'analisi di Rammelsberg ha dato per la sua composizione.

Solfo	18,00
Bismuto	60,95
Piombo	16,73
Rame	2,42
Ferro	1,02
Materie insolubili	0,19

Traccie d'argento, per cento parti in peso.

CHLADNITE (*chim. min.*) — È così chiamato il silicato di magnesia che prevale nella parte pietrosa di alcuni aerolliti, particolarmente in quella di Bishopville. Se ne ha un'analisi di Smith, che dà per questo minerale 59,07 di silice, 0,40 di perossido di ferro, 39,37 di magnesia, e 74 di basi alcaline. È bianco, parzialmente cristallizzato, fusibile in smalto biancastro.

CHODNEFFITE (sin. *Nifolite*) (*chim. min.*). — Fluoruro di sodio con fluoruro di alluminio, la cui composizione centesimale è espressa, secondo l'analisi di Chodnef, per la varietà di Mask, da.

Fluorio	56,82
Alluminio	16,48
Sodio	26,70

Somiglia alla chiolite per i suoi caratteri fisici, e si trova pure presso Mask nell'Ural. La differenza fra le due sostanze si ridurrebbe alla proporzione fra i due fluoruri di sodio e di alluminio, la quale essendo = 3 : 2 nella chiolite, è di 2 : 1 nella chodneffite.

CHURCHITE (*chim. min.*) — Questo fosfato dritto di cerio e di calcio si suppone monoclino, si trova in aggregazioni di minuti cristalli, con una facile sfaldatura. Durezza = 3, peso specifico = 3,14. Ha colore grigio o rossastro, è translucido, birifrangente, la frattura ne è concoidale. Riportiamo l'analisi di Church:

PhO^{5}	28,48
CeO	51,87
CaO	5,42
$H^{2}O$	14,93

Si trova in Cornovaglia.

CIAFENINA, $C^{21}H^{25}Az^{3}$ (*chim. gen.*). — È un composto isomero del benzonitrile, che si prepara scaldando entro matraccio chiuso a lampada una mescolanza di 20 grammi di cianato di potassio fuso e polverizzato con 30 gr. di cloruro di benzoilo. Si deve tenere per lungo tempo ad una temperatura prossima a quella della fusione del cianato. Si rompe il matraccio, si estrae il prodotto, che si lava con acqua per togliere il cloruro di potassio formatosi, si secca e si distilla. È una sostanza neutra, solida, dura, di frattura cristallina, fusibile a 224° e che

bolle a 250°. Non si discioglie menomamente nell'acqua ed è pochissimo solubile perfino a caldo, nell'alcole assoluto e nell'etere. Trattata colla potassa a caldo svolge ammoniaca; non si scioglie negli acidi cloridrico e nitrico di concentrazione ordinaria, nell'acido nitrico fumante dà origine al prodotto $C^{12}H^{12}N^{2}O^{4}$ (Cloez).

Regler (1869) verificò che la cianuina ingenerata dall'azione del bromo sul bromuretto non è diversa da quella di Cloez; ma si avvide che trattandola con la potassa acquosa a 150° non svolge ammoniaca. Vide inoltre che scaldandola a 250° nell'acido solforico concentrato dà nascimento a solfato di ammonio, acido benzoico, ed un poco di protosolfato, quando che gli parve ottenere di più

CIANELIDE (chim. pur.). Detta anche acido cianico *trasformato*, acido cianurico trasformato. Ha per formola $C_4H_3N_3O_3$ o forse $C^{6}H^{6}N^{6}O^{6}$ ed è polimerico dell'acido cianico. Si forma dalla distillazione secca dell'acido cianurico, insieme con acido cianico libero, ed anche dalla trasformazione delle stesse, a freddo, a termine di un certo tempo. Spesso resta in deposito dalle soluzioni acquose dell'acido cianico e si produce da certo cianato quando si trattano con un acido forte. Ad esempio il cianato di potassa quando sia trattato con acido solforico concentrato, con acido nitrico fumante, con acido cromico crudo, con acido tartarico cristallizzato, con uno degli acidi oxalico ed acetico in soluzione concentrata, o con acido cloridrico, fornisce della cianelide.

È una sostanza bianca, amorfa (1), di aspetto porcellanoso, inodora, insolubile nell'acqua, fredda e calda, nell'alcole, nell'etere e negli acidi diluiti. Si discioglie nel acido solforico concentrato, d'onde può essere separata dall'acqua, scaldandola in detta soluzione, si sdoppia parzialmente in acido carbonico ed ammoniaca, che rimane in istato di solfato; in allora, se si aggiungesi dell'acqua, non si verifica precipitato, ma trascorsi alcuni giorni, precipita dell'acido cianurico. Non è alterata per bollitura dagli acidi nitrico e cloridrico.

È alquanto solubile nell'ammoniaca, formando cianurato di ammonio; si scioglie facilmente nella potassa e nella soda, e dalla soluzione evaporata si ottiene cianurato di potassio o di sodio, mentre sprigionasi una tenue quantità di ammoniaca, dal che si vede che incomincia una seconda decomposizione.

Distillandola si trasforma in acido cianico, quindi può convertirsi integralmente in cianuline, onde è considerata come isomerica.

(1) Nel *Dictionary of Chemistry* di Watts è detto che ha cristallizzabile e certamente per errore desunto dal Liebig, il quale ne fa la descrizione, dicendo che non cristallizza.

CIANELLURATI (chim. pur.). — L'acido cianelluric è tribasico ed origina tre classi di sali, cioè i neutri o cromatellurati ($C^{6}H^{3}M^{3}O^{6}$), i dometallici ($C^{6}H^{3}HMeO^{6}$) ed i monometallici ($C^{6}H^{3}H^{2}MeO^{6}$). Si combina direttamente colle basi, e può anche decomporre i carbonati; i cianellurati formati sono decomposti dagli acidi forti con precipitazione di acido cianelluric.

Cianelluratò tripotassico $C^{6}H^{3}K^{3}O^{6} + 3HO$ (secondo altri $3HO$). — La sua preparazione è descritta trattando di quella del acido cianelluric (vedi CIANELLURICO ACIDO), e cristallizza in prismi vitrei, di sensione alcalina, di sapore saponaceo dapprima, indi amaro ed acre. Si scioglie a 7 o 8 p. di acqua a 18°, ed in 4 o 5 p. di acqua bollente; è insolubile nell'alcole. Quando è disciolto precipita sali delle terre alcaline ed i sali terrosi e metallici. Esposto in atmosfera secca, sotto campana con acido solforico, ovvero riscaldato da 100 a 120° perde l'acqua combinata; al calore rosso oscuro dapprima si fonde, poi svolge ammoniaca e un alcune di vapori acidi.

Cianelluratò bipotassico, $C^{6}H^{3}K^{2}O^{6} + 2HO$. — Si depone da una soluzione del sale tripotassico, mescolata debolmente con acido acetico.

Cianelluratò monopotassico, $C^{6}H^{3}KO^{6} + 2HO$. — Si forma da una soluzione discretamente concentrata e un po' calda del sale bipotassico o del tripotassico quando se si aggiunge dell'acido acetico in una certa copia. È in pagliuole sottili di rissima acida ed indecisa al sale. Quando si opera per ebullizione e si lasciò raffreddare il liquido a poco a poco, il sale monopotassico cristallizza in mammelloni concentrici formati da aghetti. È alquanto più solubile nell'acqua che non sia l'acido cianelluric. Scaldandolo tra 120 e 130° perde l'acqua di cristallizzazione, calcinandolo fornisce dei mellonuri tripotassici misti a materie brune.

Cianelluratò ferroso. — Si prepara decomponendo il carbonato di sodio coll'acido cianelluric. Cristallizza in aghetti ed è molto solubile.

Cianelluratò di ammonio. — Aghetti cristallini ed agglomerati, solubilissimi nell'acqua, efflorenti all'aria e cadenti in polvere, con svolgimento di ammoniaca e residuo di un sale acido.

Cianelluratò tribarico $(C^{6}H^{3}O^{6})^{2}Ba^{3} + HO$. — Si forma quando si fa bollire una soluzione diluita del sale tripotassico con un eccesso di cloruro di bario. Cristallizza in aghetti microscopici pochissimo solubili nell'acqua e che scaldati a 100° perdono quasi tutta la loro acqua di cristallizzazione.

Cianelluratò di magnesio. — Precipitato cristallino bianco, solubile nel cloruro di ammonio.

Cianelluratò di rame. — Precipitato di un bianco azzurrognolo in piccoli cristalli prismatici, terminati a piramide, solubili nell'ammoniaca.

Cianelluratò di ferro. — Precipitato amorfo,

giallo, volumoso, che si produce precipitando una soluzione perfettamente neutra di perclorure di ferro col cianelurato tripotassico. Somiglia al solfato ferrico.

Cianelurato triargentico, $C^6Az^3Ag^3O^3$ H^2O. — È un precipitato caglioso, amorfo, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'acido nitrico diluito. Forma una massa bianca e fragile, che, scaldata a 130°, perde buona parte dell'acqua di cristallizzazione, e che per calcinazione fornisce dell'argento metallico.

CIANELURICO ACIDO (*chim. gen.*). — Fu scoperto da Hessenberg nel 1850, che gli assegnò la formula $C^6H^3Az^3O^3$. Gerhardt, discutendone la composizione, lo considerò come rappresentabile da $C^6H^3Az^3O^6$; ma Liebig ripigliandone lo studio, ne determinò la vera formula in $C^6H^3Az^3O^3$, formola che è tenuta corrispondente al vero. Alcuni chimici lo fanno derivare dal tipo $Az^3H^3,3HHO$ e lo rappresentano razionalmente con $\left.\begin{matrix}(CAz)^3\\ H^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Az\\ O^3\end{matrix}$. Altri lo fanno

$$\left.\begin{matrix}(CAz)^3\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3 = Az(3CAz),(CAz)^3(OH)^3.$$

Si prepara trasformando dapprima il melluno in melleniuro di potassio e facendo bollire la soluzione alcalina. Ne succede una reazione, per cui si trasforma in cianelurato tripotassico ed in ammelide.

$$\underbrace{2Az^3\left\{\begin{matrix}C^6\\ K^3\end{matrix}\right.}_{\text{melleniuro tripotassico}} + 3HHO = \underbrace{2[Az(3CAz),(CAz)^3(Ok)^3]}_{\text{cianelurato tripotassico}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}(CAz)^3(AzH^2)(OH)\\ (CAz)^3,(AzH^2)(OH)^2\end{matrix}\right.}_{\text{ammelide}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{ammoniaca.}}$$

Si prepara facendo bollire una parte di melleniuro di potassio con 10 p. di potassa caustica del peso specifico di 1,2 e 20 p. d'acqua, rimescolando questa di mano in mano che evapora, finchè il liquido bastevolmente concentrato si copra alla superficie di ogbetti cristallini, e nel raffreddare si rappigli in poltiglia di cristalli, durante l'ebollizione svolgesi in copia ammoniaca libera. In cambio del melleniuro di potassio si può far uso dell'idromelleno, ossia del perselleniucianogeno fatto cristallizzare.

Si raccolgono i cristalli sopra imbuto con amianto, si lavano dapprima con potassa e susseguentemente con alcole, si fanno ridisciogliere nell'acqua bollente, si filtra la soluzione e le si aggiunge un poco di alcole. Formasi talvolta una piccola quantità di precipitato fioccoso, e in allora si deve filtrare di nuovo. La soluzione nel raffreddare depone il cianelurato tripotassico in begli aghi incolori e splendidi, i quali talvolta hanno la lunghezza di un mezzo pollice, mentre nell'acqua madre rimane dell'ammelide. Per separarne l'acido cianelurico si tratta con acido cloridrico la soluzione del sale potassico, e l'acido cianelurico si depone in forma di una polvere bianca. Facendolo disciogliere nell'acqua bollente, a cui si aggiunsero alcune gocciole d'acido cloridrico, se ne separa per raffreddamento in croste bianche e cristalline, contenenti alcuni cristalli separati, che sono prismi con cime piramidali. Così cristallizzato contiene 2 atomi o $^1/_2$ di acqua di cristallizzazione (16,9 per 100 secondo alcuni chimici, e 17,47 secondo altri). Le quali sparisce completamente quando si scalda a 100°, in stato secco, al calore rosso moderato, dapprima ingrossa, poi svolge dei vapori di acido cianico, e fornisce un sublimato bianco (che è forse di acido cianurico) ed un residuo giallo di melone.

È solubile in circa 720 parti di acqua a 17° e più copiosamente nell'acqua calda. Quando è secco si spalma fra i dati la soluzione acquosa il termometro e decompone a caldo i carbonati. Bollito coll'acido nitrico dà origine ad un prodotto cristallino di acido cianurico e probabilmente di nitrato di ammoniaca.

CIANETIVA, $C^4H^3Az^3$ (*chim. gen.*). — È base organica, cristallizzabile, polimerica col cianuro di metile ed omologa colla cianetina, la quale si forma per l'azione del cloruro di metile sul cianato di potasso, con sviluppo di anidride carbonica.

Non fu analizzata, ma Cloez ne dedusse la composizione dall'analogia che passa fra la reazione da cui ha nascimento e quella d'onde si produce la cianetina.

È volatile, sublimabile senza alterazione, solubile negli acidi nitrico, cloridrico, solfurico ed altri, con quali forma dei sali cristallizzabili e d'onde è precipitata dalla soda senza soffrire alterazione.

Bayer ottenne una cianetina omologa della cianetina valendosi del processo con che questa fu preparata. A tale effetto fece cadere a goccia a goccia dell'acetonitrile puro sul sodio, si formarono del cianuro di sodio, ed una base $C^6H^3Az^3$ nella proporzione di due terzi del peso dell'acetonitrile adoperato.

CIANAMMIDI (*chim. gen.*). — A norma che in una molecola d'ammoniaca ad 1, 2 o 3 atomi d'idrogeno sostituiscansi altrettanti atomi del gruppo CAz, si hanno le *cianammidi semplici* o *cianomonammidi primarie*, *secondarie* e *tertiarie*, ciascuna delle quali raddoppiandosi o triplicandosi dà origine alle *cianodiammidi* ed alle *cianotriammidi*.

Il numero conosciuto di tali composti è scarso fino ad ora, dacchè si conoscono solo i seguenti:

1° *Cianammide o cianomonammide primaria*, $Az\left\{\begin{matrix}CAz\\ H^2\end{matrix}\right.$.

2° *Dicianodiammide primaria*, $Az^2\left\{\begin{matrix}2CAz\\H^4\end{matrix}\right.$,

3° *Cianotriammide primaria* o *cianuramide* o *melammine*, $Az^3\left\{\begin{matrix}3CAz\\H^6\end{matrix}\right.$;

4° *Cianuramide secondaria* o *dicianuramide* o *idromellone*, $Az^3\left\{\begin{matrix}6CAz\\H^3\end{matrix}\right.$,

5° *Cianotriammide* o *mellone*, $Az^3(CAz)^3$.

A queste diverse cianammidi conseguono parecchi derivati.

Cianammide o cianomeammide primaria.

$$CAz^2H^2 = Az\left\{\begin{matrix}CAz\\H^2\end{matrix}\right.$$

Fu scoperta da Bineau, il quale l'ottenne facendo agire del gas ammoniaco secco sul cloruro di cianogeno, ma senza conoscerne la vera natura. Cloez e Cannizzaro nel 1851 si avvidero che nel prodotto di Bineau si contenevano due sostanze, cioè il sale ammoniaco e la cianammide, e prepararono questa in istato puro, facendo passare una corrente di cloruro di cianogeno gazoso in una soluzione di gas ammoniaco nell'etere anidro. Il sale ammoniaco formatosi precipitò per intero, e, filtrando il liquido etereo e svaporandolo al bagno maria, ebbero come residuo la cianammide. Quando si voglia ottenere in copia, torna meglio di far passare contemporaneamente del gas ammoniaco secco e del cloruro di cianogeno gazoso nell'etere anidro. Col cloruro di cianogeno liquido, col bromuro e iodure corrispondenti, e il gas ammoniaco si ha la cianammide mista col relativo sale di ammonio.

La cianammide è una sostanza incolora, in cristalli igrometrici, fusibile a 40°, che rimane liquida per a cent. gradi quando si raffredda, e che si solidifica istantaneamente toccandola con un corpo duro; scaldandola fino a 150° soggiace ad una modificazione, con sviluppo di calorico, in quanto che si solidifica subitamente e si trasforma in un proprio isomero, cioè nella melammina o cianammide, $Az^3H^6.CAz^3$. È solubile facilmente nell'acqua, nell'alcole e nell'etere anidri, e dalla soluzione acquosa, quando si pone a svaporare, si trasforma in un altro isomero, che è il *paramme* (vedi a pag. 310), nel quale si converte pure a lungo andare allorchè è conservata sola. Gli acidi la decompongono con sviluppo di ammoniaca e formazione di anidride carbonica, si combina direttamente con parecchi acidi, producendo dei composti cristallizzabili.

Alcune goccie di acido nitrico aggiunte ad una soluzione eterea di cianammide danno origine a nitrato d'urea, secondo l'equazione

$$\underbrace{CAz^2H^2}_{\text{cianammide}} + H^2O = \underbrace{CAz^2H^4O}_{\text{urea}}.$$

Trattandola col nitrato d'argento ed una tenue quantità di ammoniaca, si forma un precipitato fioccoso e gianognolo (altri lo dicono bianco), solubile nell'ammoniaca e nell'acido nitrico, e corrispondente alla formola CAz^2Ag^2.

Con acetato di rame, quando la cianammide è in soluzione, ed aggiungendo a poco a poco della potassa, si ha un composto ramifero, voluminoso e bruno (Beinstein e Gentber).

Mescolandola con una soluzione acquosa di glicocolla, $C^4Az^2H^5O^4$, ingenera, a termine di alcuni giorni, la *glicocianamina*, $C^4Az^3H^7O^2$, base cristallizzabile in aghetti scolorati, omologa della creatina, e corrispondente all'unione diretta della glicocolla colla cianammide. Heintz dalla suddetta reazione ottenne un altro corpo, cioè la *glicocianamidina*, $C^4H^7Az^3O$, diversa solo in ciò dalla glicocianamina, perchè contiene H^2O di meno, e omologa colla creatinina.

La cianammide si unisce coll'aldeide, reagendo 3 atomi dell'una con 2 dell'altra, ed eliminandosi un atomo di acqua. Ne risulta il composto $C^4Az^6H^{10}O$, il quale è solubile nell'alcole, da cui è precipitato col mezzo del solfuro di carbonio, del cloroformio e dell'anidride. Quando è scaldato si decompone immediatamente. L'aldeide valerica si comporta colla cianammide come fa l'aldeide comune (Knapp).

Clorocianammide — Fu scoperta dal Liebig, che l'ottenne dall'azione dell'ammoniaca sul cloruro solido di cianogeno. Si lava con acqua fredda per togliere il sale ammoniaco formatosi.

È una polvere bianca, insolubile nell'acqua, decomponibile dal calore in acido cloridrico, sale ammoniaco e idromellone, dalla potassa in cloruro potassico ed ammelina, ha la formula $C_3(Az^4H^3)Cl$.

Il paracianocianato ammonico di Bineau è un misto di cloroctanammide e sale ammoniaco.

Cianammidi con radicali alcolici — Scoperte e studiate da Cloez e Cannizzaro. Allorquando si fa agire il cloruro di cianogeno gazoso sopra la metilammina, l'etilammina, l'amilammina, ecc., si ottengono cianammidi di radicali alcolici, le quali furono fino ad ora poco esaminate, non conoscendosi che qualche fatto relativo ai composti seguenti.

Cianetilammide, $C^4Az^2H^6 = Az\left\{\begin{matrix}CAz\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right.$. — Si forma dall'azione del cloruro gazoso di cianogeno sull'etilammina disciolta nell'etere anidro.

È una base debole, che forma dei sali cogli acidi forti. Vaporandola sciogliere nell'acqua si decompone in parte, scaldandola a 190° si sdoppia in cianidietilammide ed in un corpo solido di un giallo chiaro, della formola $C^4H^4Az^4$, volatile a 300° senza decomporsi, di debole azione basica, combinabile coll'acido cloridrico, ed atto a formare un cloroplatinato

cristallino, solubile nell'alcole. A tale composto Hofmann diede nome di *etildicianodiammide*

La *cianodietilammide*, $C^5Az^2H^{10}$ $Az\left\{\begin{matrix}CAz\\2C^2H^5\end{matrix}\right.$. — Si forma, come vedemmo, per la decomposizione della cianetilammide, od anche può aversi per l'azione del cloruro di cianogeno sulla dietilammina. È un liquido incoloro che bolle a 190°, e che si decompone per opera degli alcali e degli acidi in dietilammina, in ammoniaca ed in acido carbonico.

Si formano de composti analoghi alle cianammidi alcoliche quando si fanno agire i cloruri e bromuri di cianogeno sugli alcaloidi della serie aromatica, come l'anilina, la toluidina, ecc.

Isomero della cianammide — Si conosce come isomero il *paramma*, il quale si produce per l'azione dell'anidride carbonica sulla *sodammide*, e fu scoperto da Bornstein e Gentber

$$CO^2 + \underbrace{2AzNaH^2}_{\text{sodammide}} = \underbrace{AzH^4,CAz}_{\text{paramma}} + 2NaHO$$

Notammo già che la cianammide, tenuta anche da sola per lungo tempo, dà nascimento al suddetto isomero

Il paramma è un corpo che cristallizza in prismi uniti concentricamente. È fusibile a 100° e bolle verso i 180°. Si scioglie nell'acqua e nell'alcole, trattato quando è in soluzione acquosa coi sali di argento o di rame in soluzione alcalina, non ingenera quei prodotti gialli e azzurri a cui dà origine la cianammide. Per le sue proprietà pare che si debba considerare come cianammide condensata

Cianodiammide primaria — *Dicianodiammide primaria*, $C^2Az^4H^4 = Az^2\left\{\begin{matrix}2CAz\\H^4\end{matrix}\right.$ — Streeker osservò che quando si evapora lentamente una soluzione acquosa di cianammide contenente un poco di ammoniaca, si depone una sostanza cristallizzabile in larghe lamine, la quale è meno solubile nell'acqua che non sia la cianammide, essa è la cianodiammide

È una sostanza neutra, che si depone dalla propria soluzione acquosa in sottili tavole romboidali, solubile più nell'alcole che nell'etere. È fusibile a 200° e cristallizza nel raffreddare

Aggiungendo a del nitrato d'argento in soluzione acquosa, forma un composto avente la formula $Az^2H^4(CAz)^2,AzAgO^3$, il quale è cristallizzato, solubile nell'acqua fredda e nell'acido nitrico, e solubilissimo a caldo. Trattandolo coll'ammoniaca quando è in soluzione forma un precipitato cristallino, secondo la formula $Az^2(H^3Ag)(CAz)^2$.

La cianodiammide si scioglie negli acidi, ed allorchè si pongono a svaporare le soluzioni fatte con acidi diluiti, se ne hanno sali di una nuova base, la *cianodiammidina*, che non è altro che l'idrato di cianodiammidammonio, $Az^2H^6(CAz)^2(HO)^2$

Per ottenere libera la nuova base, se ne decompone il solfato per mezzo dell'acqua di baryta. Si filtra, si aggiunge dell'alcole al liquido, si pone a concentrare nel vuoto e si ottiene in cristalli duri ed incolori, di aspetto perlaceo, di reazione alcalina, solubile nell'acqua, ma poco nell'alcole. Facendola bollire nell'acqua, si decompone con sviluppo di ammoniaca e produzione di una terza base, la quale sembra appartenere al tipo AzH^4,HO, dacchè trattata con acido cloridrico si converte in cloridrato, eliminando due atomi di acqua (Hag)

Cloridrato di cianodiammidina. — Si prepara sciogliendo la cianodiammide nell'acido cloridrico e evaporando. Cristallizza in aghetti scoloriti, e deriva dall'equazione:

$$C^2H^4Az^4,H^2O + HCl + H^2O = Az^2\left\{\begin{matrix}2CAz\\H^4\\H^2\\OH,Cl\end{matrix}\right. + H^2O$$

Forma col cloruro di platino un cloroplatinato che precipita in cristalli, i quali disciolti nell'acqua calda, pel raffreddamento si depongono in grossi prismi, e che trattato col solfato di rame alcalizzato dalla soda, per ebollizione si colora di viola, e raffreddando depone un precipitato roseo, avente la formola $C^2H^5CuAz^4O$.

Il *solfato*, $(C^2Az^4H^6O)^2,H^2SO^4 + 2H^2O$, cristallizza in aghetti che perdono a 100° l'acqua di cristallizzazione.

Il *nitrato* si ottiene in soluzione acquosa saturando esattamente coll'acido cloridrico la combinazione risultante tra la cianodiammide e il nitrato di argento. Cristallizza in aghetti scoloriti, uniti in emisferi, e seccato a 120° corrisponde alla formola $2C^2Az^4H^6O,HAzO^3$.

L'ossalato, $(C^2Az^4H^6O)^2,C^2H^2O^4$, si forma allorchè si aggiunge dell'acido ossalico in soluzione calda e concentrata ad una soluzione di cianodiammide, e cristallizza evaporando il liquido. Nella reazione si svolgono in copia dell'ossido di carbonio e dell'acido carbonico, perchè una parte dell'acido ossalico viene decomposta

La dicianodiammide per opera degli acidi dà origine ad un prodotto ammidato, di natura acida, che è l'*acido ammidedicianico*. Si fa bollire la dicianodiammide con soluzione acquosa di baryta, finchè una parte del liquido, scaldata con acido nitrico e nitrato d'argento, non fornisca cristalli del nitrato della combinazione argentica della dicianodiammide; con 20 a 30 gr. della sostanza si ha compiuta la reazione entro quattr'ore all'incirca. Si precipita la baryta con acido carbonico, si filtra, s'inumidisce appena con acido nitrico, in modo che la reazione

acida si mostri permanente, si tratta con nitrato d'argento. Ne precipita l'*ammidodicianato d'argento*, polvere amorfa ed insolubile, dalla cui decomposizione coll'acido cloridrico (ma non in eccedenza) si ha l'*acido ammidodicianico*, C^2Az^2HO.

È solubile nell'acqua, e dalla soluzione a caldo cristallizza ed in lunghi aghetti ed in cristalloni sottili e ricurvi. Ha forte reazione acida, scioglie l'ossido di rame a caldo. Decompone i carbonati, con nitrato d'argento depone un precipitato di sale d'argento. È decomposto dagli acidi concentrati, ed in ispecie a caldo, con effervescenza, poichè lo scindono in acido cianico ed acido carbonico. Scaldandolo comincia a decomporsi a 100°, scaldato entro cannello, dapprima dà un sublimato bianco, poi comincia a fondersi, ed forniscono un sublimato giallo aghiforme, con residuo bruno chiaro.

L'*ammidodicianato potassico*, C^2Az^2HKO, si prepara col sale d'argento ed il cloruro potassico. È solubilissimo nell'acqua e difficilmente cristallizza. Il *sale sodico* somiglia a quello di potassa, il *sale ammonico* cristallizza in aghi incolori, il *sale di bario* è in massa bianca cristallina solubilissima, il *sale di rame*, $(C^2Az^2HO)^2Cu + 4HO$, è in cristalli celestognoli che perdono $3HO$ a 20°, si scompongono a 100°, sono poco solubili nell'acqua, e nella soluzione scaldata a bollitura depongono il sale bidrato, il *sale d'argento* C^2Az^2HAgO, è una polvere amorfa, insolubile nell'acqua fredda e calda, solubile poco nell'acido nitrico, assai nell'ammoniaca, decomponibile parzialmente dall'acido nitrico concentrato e bollente, che lo depone in parte cristallizzato.

Cianotriamidi primarie. — Sono le triammidi che corrispondono al cloruro solido di cianogeno ed all'acido cianurico.

Cianurammide o melammina.

$$C^3H^6Az^6 = Az^3\begin{cases}3CAz\\3H^2\end{cases}.$$

Composto polimerico della cianammide, fu scoperto da Liebig nel 1834, che lo ottenne facendo bollire il melamino, che gli è isomero, con potassa moderatamente concentrata. Cloez e Cantzaro l'ebbero dal semplice scaldamento della cianammide, a temperatura superiore a 150°.

Per prepararlo si distilla a secco una mescolanza di 1 chilogr. di sale ammoniaco e 500 grammi di solfocianato di potassio. Si lava il residuo con acqua fredda, poi si fa bollire con una soluzione di 60 gr. d'idrato di potassa in 2 chilogr. di acqua, finchè il liquido apparisca chiaro. Si evapora finchè comincia a deporre pagliette splendenti e si pone a raffreddare ed a cristallizzare.

È in cristalli ottaedrici di base rombica, di splendore vitreo, inodori, inalterabili all'aria, lievemente solubili nell'acqua fredda e più nella bollente, insolubili nell'alcool e nell'etere (1), solubili in lievissima di potassa meglio che nell'acqua. I cristalli hanno l'angolo degli spigoli culminanti 75°,6 e 115°,4, e la sfaldatura parallela alla faccia H.

Si scioglie negli acidi diluiti senza soffrire alterazione, scaldandola si fonde a calore elevato, svolge ammoniaca e lascia un residuo giallo arancio di idromellone, che pure si decompone a più forte calore.

Fusa col potassio svolge luce ed ammoniaca e fornisce un sale fusibile, solubile nell'acqua ed avente le proprietà del melleonato di potassio. Fusa coll'idrato di potassa svolge pure ammoniaca e forma cianato alcalino; quando la potassa scarseggia ingenera melleonato di potassio. Fatta bollire cogli acidi concentrati si scinde in ammoniaca, ammelina, acido cianurico ed acido melanurico.

È una vera base, può combinarsi con tutti gli acidi, formando dei sali ben definiti, che posseggono reazione acida. In soluzione acquosa precipita i sali di rame, di ferro, di zinco e di manganese.

Nitrato di cianurammide o di melammina, $(CAz)^3(AzH^2)^3AzHO$. — Si ottiene aggiungendo dell'acido nitrico ad una soluzione calda di cianurammide nell'acqua, finchè il liquido manifesti reazione molto acida. Nel raffreddare il sale si rapprende in un ammasso di lunghi aghetti setacei, inalterabili all'aria, ridissolubili e ricristallizzabili nell'acqua, senza soffrire decomposizione.

Nitrato di cianurammide o melammina e di argento, $(CAz)^3(AzH^2)^3AzAgO^6$. — Si forma quando si aggiunge una soluzione di nitrato d'argento ad una soluzione calda di melammina, se ne ha immediatamente un precipitato bianco e cristallino, il quale cresce nel raffreddare, e può essere cristallizzato senza decomposizione.

Solfato di cianurammide o di melammina. — Precipitato cristallino che si ottiene aggiungendo dell'acido solforico ad una soluzione di melammina. È poco solubile nell'acqua fredda, meglio nella calda, d'onde nel raffreddare cristallizza in brevi aghetti.

Il *fosfato* è in fini aghetti solubilissimi nell'acqua bollente.

L'*ossalato*, $2(CAz)^3(AzH^2)^3, 2C^2H^2O^4$, si prepara come il nitrato ed è meno solubile di quello.

L'*acetato* è solubilissimo nell'acqua e cristallizza in lamine larghe, rettangolari e flessibili. Il *formiato* è in lamine solubilissime.

Isomero della cianurammide o della melammina. — È il *paleone*, il quale possiede le reazioni generali della melammina, tranne che ha una basicità meno palese. Voelkel l'ottenne scaldando a poco a poco fino a 300° il solfocianato di ammonio, lavando il

(1) Nel *Dictionnaire de Chimie* del Wurtz è detto per errore che sono solubili nell'alcool e nell'etere.

vendo con acqua fredda, riprendendo coll'acqua filtrata e bollente, e filtrando, pel raffreddamento si depone una polvere bianca, i dati della cui analisi corrispondono alla formula grezza $C^{6}H^{9}Az^{9}$. Assorbe l'acido cianidrico, ingenerando il composto $C^{6}H^{9}Az^{9}HCl$.

Melammine sostituite. — Hofmann recentemente trovò che decomponendo la *dicianidiamina*, in soluzione alcalina od acquosa, con uno degli ossidi di piombo o di mercurio, si ottiene a prodotto principale una melammina sostituita, cioè la *tricianidiammina* come derivante dalla condensazione di tre molecole di *cianiscianamide* ($C^{2}Az^{2}H^{2}$). La sua formola è quindi $C^{6}H^{3}(CAz)^{3}Az^{6}$. La tricianidiammina è insolubilissima nell'acqua e nell'alcole, cristallizzabile, facilmente decomponibile, dall'acido cloridrico ridoppiabile in ammoniaca ed in tricianmelide, $C^{6}H^{3}(CAz)^{3}Az^{3}O^{3}$, operando per ebollizione, ma riducibile in acqua ed ossi cianurico quando si scalda in mescolanza in cannello chiuso. Ha reazione alcalinoforma. Può ingenerare un *cloroplatinato* cristallizzabile, $C^{6}H^{3}(CAz)^{3}Az^{6}, 2HCl, PtCl^{4}$.

Si forma eziandio direttamente dalla cianiscianamide di Cloez e Cahours. Hofmann preparò eziandio la *tricianidiammina tricianidiammina* analoghe alle precedenti per la composizione, e somiglianti per le proprietà chimiche.

Melamina, $C^{6}H^{6}Az^{6}$. — Fu preparata da Liebig scaldando il solfocianuro di ammonio, poco sopra i 100°, cominciando la decomposizione, la quale riesce tanto più completa, quanto più si tarda ad elevare la temperatura. Dapprima si sviluppa gas ammoniaca, indi del solfuro di carbonio e del solfuro di ammonio, rimanendo un residuo che è melammo grezzo. Si prepara più facilmente tenendo per lungo tempo fra 250 e 300° un misto di 2 parti di sale ammoniaco ed 1 p. di solfocianato di potassio. Si lava il residuo con acqua, si fa bollire per poco tempo in una lessiva di potassa poco concentrata, e il melammo si depone per raffreddamento in forma di una polvere bianca e granulosa, la cui composizione fu determinata dall'analisi di Liebig. Per l'azione della potassa si sdoppia nei derivati $Az^{3}H^{3}$ e $Az^{3}H^{3}$ che si riconoscono nella soluzione e precipitano dai primi liquidi in sostanza voluminosa, e si riducono dal polvere. Se l'azione della potassa è prolungata si formano cianuramide e i derivati di essa, cioè l'ammelina, l'ammelide e l'acido cianurico.

Liebig e Gerhardt supposero che il polvere ed il melammo siano un corpo solo. Kraut, Gauthier ed altri opinano invece che si abbiano da considerare come due sostanze differenti, in quanto che il polvere sarebbe un vero isomero della cianuramide, mentre il melammo derriverebbe dalla congiunzione dell'azoto del polvere col gruppo $Az^{2}C^{2}Az^{2}H^{2}$.

Cianuramidi secondarie. — Non si ne conosce che una, cioè la cianuramide secondaria, detta anche

Idromellone, $C^{6}Az^{9}H^{3} = Az^{3}\left\{\begin{matrix}3CAz\\3H.Az.\\H^{3}\end{matrix}\right.$. — Fu scoperta da Liebig, il quale non ne conobbe la vera composizione, credendo supposto che fosse privo di idrogeno e però lo disse *mellone*. Fu dalle analisi di Naukel, di Gerhardt e Laurent che se ne conobbe la vera composizione, e perciò la sua isomeria col a *dicianuramide*.

Si ritrae dalla calcinazione del melammo, della melammina, dell'ammelina, dell'urea, del solfocianato d'ammonio, dell'ammelide, della clorocianammide e del persolfocianogeno. A prepararlo si usa l'ultima delle sostanze nominate, che si scalda a temperatura poco distante dal rosso scuro, ma qualora si voglia più puro, si preferisce un corpo non solforato, come sono la clorocianammide e l'ammelina, che si scompongono a temperatura meno elevata. La clorocianammide vuol essere anteposta, dacchè scaldandola finchè non svolga più nè acido cloridrico nè sale ammoniaco, fornisce a residuo l'idromellone scevro di prodotti eterogenei.

Quando sia puro è una materia di colore giallo chiaro, più o meno lucidente ad arcano se fu calcinato troppo forte. È insolubile nell'acqua, nell'alcole, nell'etere, negli acidi e negli alcali diluiti e bollenti. Esposto al calore non si scompone che al rosso scuro, a questo grado sviluppa dei vapori che hanno ad un tempo odore di acido cianidrico e di ammoniaca, parte dei quali è assorbibile dalla potassa, parte dall'acido cloridrico, e parte rimane gazosa e consta di azoto. Liebig accenna tra questi prodotti di decomposizione anche il cianogeno.

Scaldandolo col potassio ingenera del mellonato di potassio e la sua incandescenza ingenera lo stesso sale quando è scaldato a rovente col solfocianuro di potassio. È attaccato dalla potassa concentrata e bollente con formazione di ammoniaca e di acido cianurico, e dall'acido solforico monidrato, che ne ingenera ammoniaca ed un corpo bianco (forse acido cianolinrico) che precipita dalla soluzione acida quando è diluita. L'acido nitrico bollente lo scioglie a poco a poco, e dà origine a nitrato di ammoniaca ed a cristalli incolori di acido cianilico.

Per la sua insolubilità nei liquidi, l'attitudine a formare dei composti definiti cogli acidi e cogli alcali, torna malagevole assai che si ottenga in istato tale da essere certa della purezza, senza da ciò che i dati raccolti dalle analisi non sempre riuscirono concordanti, sebbene operate da esperimentati chimici.

Acido idromellonico, $C^{6}Az^{9}H^{3}$. — È detto anche *acido mellonidrico*. Gerhardt gli attribuì la formola

$C^4Az^4H^2$, ma la vera è quella che fu determinata dalle alcune esperienze di Liebig in $C^6Az^6H^3$. Per prepararlo si prende del mellonuro tripotassico e si mescola con una soluzione calda di bicloruro di mercurio, con che si ottiene un precipitato finamente granuloso e splendente di mellonuro di mercurio. Si lava con acqua, si scioglie a freddo nell'acido idrosolforico diluito, e si precipita il mercurio con una corrente di acido solfidrico. Si filtra il liquido, si espone a blando calore a discacciare l'acido solfidrico, e per tal modo si ha in soluzione acquosa l'acido idromellonico. Tale soluzione possiede sapore acido ben manifesto, reazione acida, si può mescere con alcole senza che si intorbidi, espelle con effervescenza l'acido carbonico dai carbonati, e neutralizzato colla potassa riproduce il mellonuro di potassio primitivo.

Gmelin preparò l'acido idromellonico decomponendo coll'idrogeno solforato il mellonuro di piombo o quello di rame.

Allorquando si fa evaporare una soluzione di detto acido all'aria o nel vuoto, a temperatura comune od a caldo, depone pellicelle o fiocchi bianchi e lascia un residuo cristallino, il quale si ridisciolge solo in parte nell'acqua fredda. L'acido idromellonico si trova decomposto solo in parte, dappoichè neutralizzando colla potassa ciò che si ridisciolse nell'acqua, si ottiene del mellonuro di potassio.

Mellonuri, $C^6Az^6Me^3$. — I mellonuri alcalini sono solubili nell'acqua e cristallizzabili, quelli dei metalli terroso-alcalini sono pochissimo solubili, gli altri non si discioglono e sono in forma di precipitati.

Mellonuro di potassio — Se ne conoscono tre, cioè il tri-, il bi- ed il monopotassico, a seconda che i tre atomi d'idrogeno dell'acido idromellonico sono sostituiti internamente per due terzi o per un terzo solo, dal *metallo alcalino*.

Il *mellonuro tripotassico* si può preparare in più maniere, cioè per l'azione dei composti ammoniacali del cianogeno sui sali di potassa, da quella dei solfocianuri sui detti sali, dalla decomposizione del solfocianuro di potassio in particolari condizioni, dall'aggiunta del melbione grezzo e del melammo calcinato al solfocianuro di potassio, dal solfocianato di rame aggiunto al solfocianato di potassio puro in fusione, dallo scaldamento del solfo col ferrocianuro di potassio, quando si spinge la temperatura più in alto del necessario per avere il solfocianuro. Ma fra i metodi accennati ed altri, si dà la preferenza al seguente.

Si prendono 7 parti di solfocianuro di potassio, che si fanno fondere in un crogiuolo grande e profondo di porcellana, finchè la materia sobbolla quietamente e senza schiuma, aggiungendo in allora a poco a poco 3 parti di tricloruro d'antimonio (butirro d'antimonio) preparato di recente. Succede una forte intumescenza, accompagnata da uno sviluppo vivace di solfuro di carbonio, che si accende e arde, ma che può essere spento coprendo il crogiuolo con coperchio a disco. Se ne ritrae una massa porosa di colore rosso bruno, che si polverizza e si scalda sempre agitando entro crogiuolo di ferro, finchè il solfuro d'antimonio prodotto nella reazione sia raccolto al fondo per fusione. Si separa la porzione superiore, si discioglie immediatamente nell'acqua bollente, si filtra il liquido, si bolle con nitrato di piombo, finchè questo si annerisca, si filtra di nuovo e si lascia raffreddare il liquido, il quale generalmente si rassoda in un magma cristallino di mellonuro di potassio. Si getta sopra feltro il magma, e si lascia sgocciolare l'acqua madre, non si lava, ma si comprime fra due mattoni assorbenti entro la carta del feltro, comprimendo a poco a poco coll'aggiunta graduata di pesi. Allorchè la materia è secca si ridiscioglie nell'acqua calda, si filtra e si ripete l'operazione del sciogliamento come si disse, si ridisciolge ancora nell'acqua calda, in cui si affonde una piccola quantità di alcole, finchè appaia un intorbidamento permanente. Il nuovo magma cristallino depostosi dal liquido filtrato a caldo si lava con alcole, finchè una goccia del lavacro non arrossi a lungo una soluzione di sesquicloruro di ferro, poichè darebbe segno di contenere del solfocianuro di potassio.

Si può, in cambio del cloruro d'antimonio, far uso di quello di bismuto anidro, adoperando 1 parte di questo con 2 p. di solfocianuro di potassio, ovvero si può preparare con 3 p. di solfocianuro di potassio in fusione, aggiungendovi a poco per volta 4 p. di melammo precisamente calcinato sopra. La temperatura non dev'essere troppo elevata, e la massa dev'essere fusa, ma non a tal grado che si accenda il solfuro di carbonio che se ne sviluppa in bolle gassose. Se fosse a calore troppo alto si dovrebbe moderare.

Il mellonuro tripotassico puro è in cristalli aghiformi intrecciati, bianchi, di splendore setaceo e difficilmente distinguibili in apparenza da quelli del solfato di chinina. Contengono 5 atomi di acqua di cristallizzazione, la quale perdono a circa 200°. Una parte del sale si scioglie in 31 5 parti di acqua a temperatura ordinaria, ma più copiosamente a caldo. È insolubile nell'alcole. Da una soluzione acquosa, calata a caldo, cristallizza con difficoltà facilmente se vi si aggiunge alcole. La soluzione fatta a caldo e che raffreddata non depose dopo parecchi giorni veruno cristallo, cristallizza istantaneamente se vi si aggiungono alcune goccioline di solfocianuro di potassio. La sua solubilità nell'acqua fredda è molto diminuita se l'acqua contenga un qualche sale. Possiede il sapore amaro del solfato di chinina, e somministrato nella dose di una dramma all'uomo od

agli altri animali non produce azione manifesta. Trattandolo con acido cloridrico bollente di origine a cloruro di ammonio, cloruro di potassio ed acido cianurico, coll'acido nitrico puro e bollente produce dell'acido cianico, con bicromato di potassa, bollendo a lungo, sprigiona ammoniaca e forma ammelide, acido cianeluric, acido melonurico, e finalmente acido cianurico. Ha per formola $(CAz)^3K^3Az^4 + 5H^2O$.

Melonuro bipotassico. — Si prepara col mescere una soluzione satura a caldo del sale precedente ad un eguale volume di acido acetico forte. Cristallizza in lamine romboidi oblique, contenenti 12,63 per 100 di acqua, che perde seccandole all'aria, ed ha per formola $(CAz)^3HK^2Az^4 + 3H^2O$. Quando si fa bollire nell'acqua si idroppa in melonuro tripotassico ed in melonuro monopotassico.

Melonuro monopotassico. — Precipitato bianco che si forma quando si versa una soluzione discretamente diluita di melonuro tripotassico nell'acido cloridrico diluito e caldo. È insolubile nell'acqua fredda, pochissimo nella bollente, la soluzione possiede forte reazione acida, si scioglie facilmente nell'acetato di potassa. Ha per formola $(CAz)^3H^2KAz^4$.

Melonuro di soda. — Si ottiene decomponendo col carbonato di soda il melonuro di baryte. È in aghetti bianchi setacei, solubili nell'acqua, insolubili nell'alcole.

Melonuro di ammonio. — Si forma facendo agire il melonuro di baryte col carbonato di ammoniaca. Somiglia al melonuro tripotassico, e contiene, come esso, dell'acqua di cristallizzazione.

Melonuro di baryte. — Versando del cloruro di baryte nella soluzione acquosa del melonuro tripotassico, si ha un precipitato bianco abbondante, solubile in una grande quantità di acqua bollente, la quale quando ne è satura lo depone in aghetti brevi e trasparenti i quali contengono 20,27 per 100 di acqua di cristallizzazione, che si svolge a 120°.

Melonuro di stronzio. — È più solubile nell'acqua che quello di baryte. La soluzione acquosa e satura al grado dell'ebollizione, si rappiglia nel raffreddare in un magma cristallino di aghetti sottili.

Melonuro di calce. — È più solubile nell'acqua bollente di quello di baryte, i suoi cristalli contengono 18,5 di acqua combinata, che perdono a 120°.

Melonuro di magnesia. — Si prepara mescolando una soluzione di melonuro tripotassico con una soluzione di solfato di magnesia. Non si deposita che a termine di un certo tempo in forma di piccoli aghetti intralciati insieme.

Il *melonuro di nicchelo* è un precipitato bianco azzurrognolo, di somigliante colore è il *melonuro di cromo*, quello di *rame* è di un verde di pappagallo, e si forma col melonuro tripotassico e il solfato di rame, quello di *cobalto* è un precipitato del colore dei fiori di pesco, il *melonuro ferroso* è un precipitato giallo cupo, ed il *ferrico* un precipitato bianco con riflesso verdognolo. I *melonuri di zinco, di cadmio, di manganese* sono precipitati bianchi.

Il *melonuro di piombo* è un precipitato bianco, il quale, dopo essere stato seccato all'aria, perde 14,1 per 100 di acqua, allorchè sia scaldato in un bagno di cloruro di calcio. Quando lo seccate all'aria, stando all'analisi di Gmelin, avrebbe la formula

$$[(CAz)^3Az^4]^2Pb^3 + 15H^2O$$

Melonuro d'argento, $(CAz)^3Az^4Ag^3$. — Precipitato bianco e gelatinoso, che si ha sendo a 120°, e che si ottiene versando una soluzione di nitrato argentico in altra di melonuro tripotassico. Calcinandolo svolge del cianogeno e fornisce un residuo di paracianuro. Colla calce sodata non sprigiona tutto il proprio azoto in istato di ammoniaca.

Melonuro mercureso. — Si ottiene per via di precipitazione col nitrato mercureso ed il melonuro tripotassico, d'onde precipita in fiocchi bianchi.

Melonuro mercurico. — Si forma dalle soluzioni del melonuro tripotassico e del sublimato corrosivo. È un precipitato bianco e gelatinoso, che piglia l'aspetto di polvere a caldo, e che per calcinazione svolge dapprima dell'azoto, del cianogeno e dell'acido cianidrico, e poscia dell'azoto e del cianogeno nella proporzione di un volume del primo e tre volumi del secondo.

Melonuro d'oro. — Precipitato bianco giallognolo, che si ottiene col cloruro d'oro ed il melonuro tripotassico.

Melonuro di platino. — È un precipitato di colore giallo bruno.

Cianoramnide terziaria. — Non si conosce fino ad ora in modo certo veruna cianoramnide, dall'ammoniaca triplicata, i cui 9 atomi d'idrogeno per intero siano surrogati dal gruppo CAz. Il *melone* di Liebig, a cui lo scopritore aveva attribuita la formola

$$C^3Az^{11} = Az^3\left\{\begin{matrix}(CAz)^3\\(CAz)^3\\(CAz)^3\end{matrix}\right.,$$

avrebbe stata una cianoramnide terziaria, ed un polimero, qualora fosse stata quale aveva creduto il Liebig. Dall'acido idromelonico espellendo un atomo d'ammoniaca, si dovrebbe avere veramente la cianoramnide, conforme all'equazione

$$\underbrace{C^3Az^{11}H^3}_{\text{acido idromelonico}} - \underbrace{AzH^3}_{\text{ammoniaca}} = Az^3(CAz)^3$$

Ed in effetto parrebbe che si ottenesse, stando al Liebig, quando si calcina il melonuro di mercurio fino al punto in cui la mescolanza di azoto e di cianogeno che ne sprigiona venga assorbita per tre quarti dalla potassa. Nulla tuttavolta si conosce di certo.

CIANATI (chim. gen.). — Sali a cui dà nascimento l'acido cianico, e che si preparano con uno dei metodi che furono indicati per la formazione dell'acido cianico, alcune volte ponendo l'acido acquoso in contatto colla base, ed altre volte prendendo una soluzione nell'acqua del cianato di potassa e di barite e precipitando con un sale dei metalli pesanti. In quest'ultimo caso tuttavia, come notarono Hayden e Fresenius, può formarsi del carbonato insieme col cianato, come sarebbe, ad es., quando si usano sali di piombo e di zinco.

L'acido cianico è monobasico, onde i suoi sali possono essere rappresentati dalla formola

$$CAzHO = C\begin{cases} O \\ Me \\ Az \end{cases} \quad . \quad Az(C,OMe)''' = O\begin{cases} CAz \\ Me' \end{cases}$$

Caratteri generali dei cianati. — I cianati metallici sono per lo più solubili, quelli di piombo, rame, mercurio ed argento fanno eccezione, per essere quasi insolubili.

Parecchi di essi, come quelli di argento e mercurio, quando siano scaldati in istato secco, svolgono dell'acido cianico indecomposto, dell'anidride carbonica e dell'azoto; altri, come quelli dei metalli alcalini, rimangono indecomposti fino al calor rosso, eccettuato se intervenga l'umidità, perchè in allora il sale si scompone a temperatura moderata in carbonato di ammonio, carbonato alcalino libero, ed una sostanza che somiglia al paracianogeno. Sovente decomposizione non giunge allorchè si si fanno evaporare le soluzioni acquose.

Molti di essi, allorchè sono conservati per lungo tempo, soggiacciono a una trasformazione isomerica.

Gli acidi forti li decompongono svolgendone dell'acido cianico, totalmente o parzialmente decomposto dall'acqua presente, e con sviluppamento di anidride carbonica e di ammoniaca, cosicchè la reazione si fa con effervescenza, quasi che si trattasse di un carbonato. Il gas che si sprigiona ha un odore pungente più o meno manifesto di acido cianico. L'acido solforico concentrato, il cloridrico dilutissimo e l'oxalico acquoso non scacciano il solo acido carbonico e rimangono l'ammoniaca; l'acido oxalico cristallizzato e l'acido cloridrico concentrato ne espellono l'acido cianico, che si trasforma in cianomelide. Se l'acido solforico è diluito, in allora il gas carbonico della decomposizione resta misto l'odore dell'acido cianico libero. Alcuni acidi, come l'acetico ed anche il cloridrico (Campbell), se aggiunti ad una soluzione concentrata di cianato potassico, ne fanno precipitare cianurato di potassio cristallizzato. Il bicianurato potassico scaldato in acqua fa svolgere l'odore dell'acido cianico, quando vi si aggiunge del cianato di potassa.

I cianati misti con clorato di potassa, riscaldati, si decompongono con detonazione.

Allorchè si versa del nitrato di piombo o di argento o di mercurio al minimo in un cianato solubile, si formano dei precipitati bianchi; col nitrato di rame si ha un precipitato verde scuro, col cloruro d'oro un precipitato giallo-bruno. Non si ottengono precipitati nè con cloruri di stagno, nè con quelli di ferro, nè col bicloruro di mercurio, non si ha precipitato neppure di azzurro di Prussia, quando anche si aggiunga acido solfidrico o solfuro di ammonio.

Cianati metallici. — Diremo dei cianati principali, e si tratterà a parte dei cianati alcoolici ossia degli eteri cianici (vedi CIANATI ALCOOLICI).

Cianato di potassa. — Si forma quando il gas cianogeno passa su carbonato di potassa rovente, quando si fondono con potassa l'ammoniura, l'amidide e la melammina, quando si sottopone all'azione elettrolitica il cianuro di potassio, quando si fa agire una lacuna di potassa sul solfocianato di etile.

Ma per prepararlo con utile si segue uno dei processi seguenti. Si prende del cianuro di potassio greggio, fatto colla fusione del ferrocianuro e del carbonato di potassio, e si scalda fino a fusione in un crogiuolo di terra o di ferro, e vi si aggiunge a poco per volta del litargirio polverizzato e già calcinato blandamente, agitando nel tempo stesso la materia fusa. La proporzione del litargirio dev'essere tre volte e più della quantità del cianuro. Si continua a scaldare la materia finchè il piombo metallico sia raccolto in forma di regolo al fondo del crogiuolo. Si estrae il cianato fatto solido, si polverizza e si tratta con alcool bollente fino a completo esaurimento.

Clemm consiglia di aggiungere 15 parti di nitro, a piccole porzioni per volta, ad una miscelanza fusa ed alquanto raffreddata, ma pur sempre fluida, di 8 parti di ferrocianuro e 3 p. di carbonato di potassio, curando che la temperatura non si inalzi di troppo. Il crogiuolo dovrà essere riposto al fuoco, si agiterà la materia, si verserà fuori e si lascierà raffreddare.

Wurtz preferisce di abbrustolire sopra un bacino piatto di ferro e poco profondo una miscelanza intima di 2 parti di ferrocianuro di potassio e di 1 p. di perossido di manganese, curando che le due polveri siano state disseccate previamente. La materia, che è grigia, si fa di un nero bruno, si rimuove con una bacchetta di ferro e si toglie dal fuoco allorchè, pel calore latente, può rivacc, comincia a prendere lo stato semipastoso, si polverizza e si esaurisce per via di decantazione successiva con alcool di 80° a bollente. Wöhler crede valso della stessa miscelanza, e similmente il Liebig ma con manovre alquanto diverse di procedimento. Il Berthelot ne fece uso di un misto di 3 p. di ferrocianuro disidratato, di 1 p. di carbonato di potassa e di 4 p. di manganese in polvere finissima, che tenne in fusione, finchè sempre-

raddolcito in poco nell'acqua non produceva più intorbidamento di Prussia con un sale di ferro, si dette Wöhler in guardia anche di una miscela di 6 p. di ferrocianuro di potassio e 3 p. di nitro, che gettò a piccole porzioni in un crogiuolo rovente.

Comunque si proceda per ottenere il cianato di potassa puro, si trattano i diversi prodotti delle fusioni con alcole bollente a di 36 cent. (Berzelius), d'onde il cianato di potassa cristallizza per nuovi evaporamenti. Il sale cristallizzato si lava più volte con alcole assoluto, si comprime fra carta, si secca rapidamente a 100°, ovvero nel vuoto al di sopra dell'acido solforico, e si conserva in vasi ben chiusi, perchè l'umidità facilmente lo scompone in carbonato di ammoniaca e carbonato di potassa.

Il cianato di potassa cristallizza in piccole lamine incolore e trasparenti, od in aghetti somiglianti a quelli del clorato di potassa, se fondo a temperatura molto al di sotto del rovente in un liquido incoloro e trasparente, il medesimo ed ha un odore che somiglia a quello del nitro. È solubile facilmente nell'acqua, scarsamente nell'alcole idratato a freddo, più copiosamente nell'alcole idratato bollente, insolubile nell'alcole assoluto. In stato secco non è decomposto per ignizione, ma si andovi sopra una goccia di acqua si risolve rapidamente in carbonato di potassa e carbonato di ammoniaca, decomposizione a cui soggiace ancorchè sciolto nell'acqua se pure si evaporare o a caldo o a temperatura ordinaria.

Il gas idrogeno a rovente gli toglie l'ossigeno e lo riduce a cianuro, ma l'acqua prodotta ne scompone una parte in carbonato di ammoniaca e di potassa. Il carbone al calor rosso lo riduce similmente in cianuro. Il potassio gettato nel cianato fuso vi si discioglie a poco a poco con formazione di cianuro e di ossido di potassio. Il ferro finalmente immerso nel sale fuso e rovente lo converte in un misto di cianuro di potassio, ferrocianuro di potassio e protossido di ferro. Il solfo per fusione vi sgenera del solfocianato, del solfuro e del solfato di potassa. L'acido solforico lo trasforma, quando è fuso, in una mescolanza gialla di solfuro e solfocianato di potassa, mentre si sublima una tenue quantità di solfidrato di ammoniaca. Il gas acido cloridrico nel cianato al calore ingenera sale ammoniaco e cloruro di potassio, con formazione probabile di ossicloruro di carbonio. Gli acidi aggiunti a tenue proporzione ad una soluzione concentratissima del detto sale ne precipitano un cianurato acido, l'acido cianico secco mescolato con sale stesso ne forma cianomelide.

Cianato di sodio. — Si prepara come quello di potassa, e possiede proprietà assai simili ad esso, è cristallizzabile.

Cianato di ammonio, $C^2N^2H^4O^2$ $C\left\{\begin{matrix}O,AzH^4\\Az\end{matrix}\right.$ — È isomero coll'urea, e si prepara a freddo arrivando vapori di acido cianico nel gas ammoniaco secco, ovvero il gas alcalino in una soluzione eterea di acido cianico.

È una materia bianca, fioccosa, cristallina, solubilissima nell'acqua e pochissimo nell'alcole assoluto. Fondendolo lentamente quando è secco, o scaldandone a bollitura la soluzione acquosa, o lasciandola a sè per qualche giorno, si converte spontaneamente in urea.

Può aversi il cianato di ammoniaca per doppia decomposizione, versando ammoniaca sul cianato di piombo lentamente scaldato (da 30 a 35°) e decomponendo il cianato d'argento col cloruro di ammonio. Se versasi un acido diluito nella soluzione del cianato si svolge ammoniaca, se è un acido debole si ha dell'acido cianico.

Wöhler considera il cianato di ammoniaca derivante per doppia decomposizione come un sale neutro, e come sale basico quello che si produce per l'azione del vapore di acido cianico col gas ammoniaco secco.

Cianato di boro (vedi vol. 1°, pag. 47).

Cianato di calce. — Si prepara facendo arrivare del vapore d'acido cianico nel latte di calce. Non è cristallizzabile.

Cianato di tallio, CAz,TlO. — Si prepara mescolando una soluzione alcoolica di cianato di potassa con acetato di tallio, si depone in pagliuole splendenti, assolutamente nell'acqua, pochissimo solubili nell'alcole.

Cianato di piombo, $(CAz,O)^2Pb$. — Si forma per doppia decomposizione, mescolando la soluzione di cianato di potassa con quella di acetato neutro di piombo. È un precipitato bianco, che a poco a poco cristallizza in aghetti, ed è alquanto solubile nell'acqua calda. Calcinandolo all'aria prende bianco e bianca sfavillando, con riduzione parziale di piombo, fondendolo lasci dal contatto dell'aria, dapprima diventa rosseggiante, poscia di un verde chiaro, e lascia una mescolanza (da quanto sembra) di cianuro di piombo e di piombo metallico.

Cianato mercuroso. — È un precipitato bianco, che si forma quando si versa una soluzione di cianato di barite in nitrato di nitrato mercuroso.

Cianato di argento, CAz,AgO. — Si prepara per doppia decomposizione tra il cianato di potassa e il nitrato d'argento. È un precipitato bianco del peso specifico di 4,604, alquanto solubile nell'acqua bollente, solubilissimo nell'ammoniaca e nell'acido nitrico diluito, che lo decompone immediatamente. Scaldandolo esplode e formasi un residuo di carburo d'argento con sprigionamento di anidride carbonica, di azoto e di vapori di acido cianico. Se rombato con ammoniaca e ne ingenera dei cristalli incolori, che perdono il gas alcalino, e riproducono il cianato primitivo allorquando sono scaldati, in

combinazione coll'ammoniaca, secondo taluno, sarebbe un cianato di argentammonio. Esposto all'aria, ed immerso nell'acqua, svolge ammoniaca e diviene opaco.

Quando si pone a svaporare una soluzione di urea e di nitrato d'argento si ha per residuo del nitrato di ammoniaca e del cianato d'argento.

Cianati doppi. — Blomstrand (1869) osservò che l'acido cianico può dare origine a doppi sali. Il *doppio cianato di potassio e platino* è insolubile, quello *di potassio e cobalto* cristallizza in ampie tavole ed in ottaedri quadratici di un azzurro magnifico, e della formola $(CAzO)^4Co, 2(CAzKO)$.

CIANATI ALCOLICI o CIANICI ETERI (*chim. gen.*). — Se ne conoscono di due serie, la prima delle quali fu scoperta da Wurtz, e le cui specie si preparano a distillando il cianato di potassio con un solfato vinico dello stesso radicale, ovvero facendo agire gl'ioduri dei radicali alcoolici sul cianuro d'argento; la seconda fu trovata da Cloez, facendo agire gli alcoli sodati col cloruro di cianogeno. Quelli della prima sono piuttosto da chiamare *prendecianati* o *carbimmidi alcoliche*, perchè per l'azione dell'acqua e coll'aiuto di un acido o di una base si decompongono in acido carbonico ed in un derivato del tipo ammoniaca, secondo l'equazione

$$CAz,R',O + H^2O = CO^2 + Az\left\{\begin{matrix}R'\\H^2\end{matrix}\right.;$$

mentre quelli della seconda nell'idratarsi riproducono l'acido cianico, ed in suo cambio l'acido cianidrico e l'alcole da cui derivano

$$\underbrace{Az(COR')'''}_{\text{cianato alcolico di radicale monoatom.}} + H^3O = \underbrace{Az(COH)'''}_{\text{acido cianico}} + \underbrace{R'OH}_{\text{alcole.}}$$

Descriveremo da principio gli eteri cianici scoperti da Wurtz, perchè cronologicamente meno recenti, poscia quelli di Cloez.

Cianato di etile o carbimmide etilica.

$$CAz(C^2H^5)O = Az'''\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^5\end{matrix}\right..$$

Si prepara distillando una mescolanza di potassa recente e ben secca con due parti di solfocianato di potassa, operando a temperatura di 180 a 250°. Si devono condensare accuratamente i vapori che ne distillano, i quali sono bianchi, molto irritanti, e consistono di una mescolanza di etere cianico e di etere cianurico. Si ridistilla il liquido, raccogliendo ciò che passa a 60°.

È un liquido mobile, incoloro e trasparente, della densità di 0,8989, col punto di bollitura a 60° e fornito di un alto potere rifrangente. È solubile nell'etere senza soffrire alterazione. Il suo vapore, che ha la densità di 2,475, è soffocante e provoca la lagrimazione. In contatto dell'acqua si decompone in acido carbonico ed in diètilurea

$$2Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^5\end{matrix}\right. + H^2O = Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\\2C^2H^5\end{matrix}\right. + CO^2$$

Si scioglie immediatamente nell'ammoniaca acquosa, e svaporando il liquido se ne hanno dei bellissimi prismi di etilurea

$$Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^5\end{matrix}\right. + AzH^3 = Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right..$$

Coll'*etilammina*, la *fenilammina*, la *cumina* ed altre ammine dà origine similmente ad ureee composte, secondo l'equazione:

$$\underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^2H^5\end{matrix}\right.}_{\text{etere cianico}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{metilammina}} = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}CO\\H^2\\C^2H^5,CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{metiletilurea.}}$$

Trattandolo cogli alcali diluiti comincia a reagire a freddo, mescolato coll'idrate di potassio, si scalda, e distillando si ottiene a prodotto l'etilammina. Scaldandolo coll'etilate di sodio o di potassio anidri genera la triètilammina, e forma pure ammoniache composte quando si ponga con altre combinazioni alcoliche del potassio e del sodio, ottenute con qualche alcole diverso dal comune.

Reagisce coll'alcole a 100°. A tale effetto si scaldano, per alcune ore, volumi eguali di alcole e di etere cianico, e si aggiunge dell'acqua, che fa separare uno strato liquido, che si distilla e si rettifica tra 170 e 180°, è l'etiluretana.

Non reagisce coll'etere, quand'anche si tenga la mescolanza in cannelle chiuse, a forte calore e per alcuni giorni.

Coll'acido acetico monidrato reagisce a temperatura ordinaria, ingenerando dell'acido carbonico e dell'etilacetammide. Coll'anidride acetica tra 180 e 200° produce dell'etildiacetammide, e coll'acido formico concentrato, scaldando in cannello chiuso a 100°, ingenera anidride carbonica e dell'etilformammide.

Il cianato di etile scioglie l'urea a calore moderato, e scaldando la soluzione a 100° per un quarto d'ora all'incirca, e lasciando raffreddare, si solidifica in una massa cristallina, formata principalmente dalla combinazione di 1 atomo di carbammide o di urea con 2 di etere cianico.

Misto colla dietilfosfina, anche a temperatura elevata, gradatamente si trasforma in cianurato di etile, di guisa che l'odore cianico scompare, e il liquido trattato con acido cloridrico diluito fornisce un olio che galleggia e che in breve si solidifica in una massa cristallina di etere cianurico.

Col mercaptano etilico si combina a 120° a forma il composto $CAz(C^2H^5)HS, SC^2H^5$, il quale è un

liquido più denso dell'aria, che bolle tra 204 e 208°, e per opera degli acidi si sdoppia in mercaptano, etilammina e acido carbonico (Hofmann).

Cloridrato di etere cianico, $CAz.C^4H^5O + HCl$ — Si prepara facendo passare una corrente di gas acido secco nell'etere cianico, ovvero distillando la dietilurea nel gas cloridrico. È similmente formato dall'azione del cloro sull'etilurea.

È un liquido di odore acuto, che bolle a 95° (altri, verso 98°), e che è decomposto immediatamente dall'acqua in anidride carbonica ed in cloridrato di etilammina. Fumeggia lievemente all'aria, e in contatto dell'atmosfera si rappiglia immediatamente in una massa cristallina perfettamente bianca. Stillandone alcune goccie sull'etere cianico liquido, succede sviluppo di calore e di gas, e si rapprende in cristalli che si sciolgono in l'acqua, e che contiene di cloridrato di etilammina.

Bromidrato di etere cianico. — L'acido bromidrico liquido si scioglie nell'etere cianico con sviluppo di calore, e forma un composto diretto delle due sostanze, analogo a quello dell'acido cloridrico, e che bolle fra 118 e 122°. È somigliante per tutti i suoi caratteri al cloridrato corrispondente.

Cianato di metile, $CAz.CH^3O$ $Az\left\{\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right.$ — Si prepara, secondo il Wurtz, scaldando 2 parti di solfato di metile e di solfato di potasse ben secco e cristallizzato e una parte di cianato di potasse, raccogliendo il prodotto in un recipiente ben refrigerato, e poscia rettificandolo per separare il cianato di metile dal cianurato dello stesso radicale, formatosi contemporaneamente con esso. Il primo essendo molto più volatile del secondo, si raccoglie a temperatura di poco oltre i 90°.

È un liquido molto volatile, che bolle a 90° e spande un vapore pungentissimo, molto soffocante. Tenuto a sè per alquanto di tempo in cannella chiusa, si trasforma spontaneamente in cianurato di metile cristallizzato, coll'acqua si risolve in dimetilurea ed in acido carbonico, colla potassa svolge della metilammina, coll'ammoniaca produce della metilurea.

Cianato di butile. — Operando come nella maniera descritta per gli altri cianati alcalici, si ha per distillazione un prodotto poltaceo e una mescolanza di cianuro e di cianato di butile. Trattato colla potassa fornisce della butilammina.

Cianato di amile, $CAz.C^5H^{11}O$ — $Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^5H^{11}\end{matrix}\right.$ — Si prepara scaldando 2 parti di amilosolfato di potassa con una parte di cianato di potassa. Se aggiungasi una piccola quantità di mercurio alla mescolanza, la distillazione può essere rapidamente eseguita a fuoco diretto. Il prodotto, che contiene molto cianato di amile, è un liquido discretamente mobile, e quando fu rettificato allino di separarlo da un altro composto meno volatile, bolle a circa 100°. Trattato colla potassa, ingenera dell'amilammina, e coll'ammoniaca dell'amilurea.

Cianato di allile (vedi vol. I, pag. 637).

Cianato di fenile, ed acido cianicosico, e carbanile, ed anilcarbammide, e fenilcarbammide,

$$CAz.C^6H^5.O \qquad Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Fu scoperto da Hofmann nel 1850 il quale lo ottenne dalla distillazione della melanotrimmide ($C^{18}H^{15}Az^3O^6$). Detto cianato quando è sottoposto al calore si scompone completamente, sprigionando dell'ossido di carbonio in abbondanza, un poco di anidride carbonica e del cianato di fenile insieme colla difenilcarbammide. Siccome questa cristallizza raffreddando il prodotto, non si ha che a levare la parte liquida dalla cristallizzata, e distillare il liquido in un apparecchio perfettamente secco per avere il cianato di fenile in istato puro.

Si produce eziandio, ma in tenue quantità, dalla distillazione secca della melanina, ed in copia maggiore dalla difenilcarbammide, fatta agire coll'anidride fosforica, o col cloruro di zinco, ovvero coll'acido cloridrico concentrato. La difenilcarbammide si sdoppia in fenilammina ed in cianato di fenile.

Posteriormente (1870) lo stesso Hofmann trovò che s'ingenera eziandio distillando l'etere carbonilico o fenilcarbammato di etile, perchè si sdoppia in alcole e cianato di fenile.

È un liquido incoloro, trasparente, mobile, fortemente rifrattivo, di odore molto irritante, e che bolle a 163°. Spande un vapore che possiede in alto grado l'odore tipico di cianogeno, acido cianidrico e fenilammina, eccita copiosa lagrimazione e produce un senso di soffocamento allorchè si respira. La sua densità a 15° fu riscontrata uguale a 1,092, quella del suo vapore, uguale a 58,9, in teoria darebbe 59,5.

Coll'acqua si sdoppia in anidride carbonica ed in difenilurea, coll'ammoniaca svolge molto calore e si solidifica immediatamente in fenilcarbammide, coll'acido solforico concentrato forma acido fenilsolfamico e sprigiona anidride carbonica, cogli alcali e cogli acidi non concentrati si risolve in fenilammina ed in anidride carbonica, colla fenilammina svolge calore e ingenera una massa solida di difenilcarbammide, colla benzilammina, colla chinolina, colla cumenilammina ed altre basi organiche forma dei prodotti solidi, analoghi alla difenilcarbammide, colla trietilfosfina si trasforma in cianurato solido di fenile.

Allorquando si immerge nel cianato di fenile una bacchetta bagnata di trietilfosfina, se ne ha un ammasso di bei cristalli, parte dei quali sono insolubili

nell'acqua e poco solubili nell'alcole bollente, che si depone da prismi delicati, aventi la composizione del cianato di fenile stesso, e forse corrispondente ad uno dei due cianurati di fenile già noti.

Si scioglie negli alcoli metilico, amilico, anilico e fenilico, con sviluppamento di calore e posatura, dopo un certo tempo, di cristalli splendenti, fusibili al calore dell'acqua bollente, insolubili nell'acqua, solubili in qualunque proporzione nell'alcole e nell'etere. Tali composti non furono peranco analizzati, ma si crede che corrispondano ai fenilcarbonnati di etile, di metile, ecc.

Cianato di tolile — S'ingenera dalla distillazione della toluretana coll'anidride fosforica, e si purifica rettificandolo.

È un liquido moltissimo irritante, che bolle a 185°, la densità del suo vapore fu trovata uguale a 64,6 e 65,7; il calcolo darebbe 66,5. Per le reazioni somiglia al cianato di fenile.

Cianato di xilile — Risulta dalla distillazione della xiluretana coll'anidride fosforica, ed è un liquido ritrattissimo, di odore poco irritante, che bolle a 200°, ed ha la densità del suo vapore uguale a 74,69; la densità teorica sarebbe 73,5. Per le reazioni somiglia al cianato di fenile, tranne che si manifestano con più lentezza.

Cianuro di naftile, $CAz,C^{10}H^7,O = Az\left\{\begin{matrix}CO\\C^{10}H^7\end{matrix}\right.$ — Si prepara per l'azione dell'anidride fosforica sulla naftiluretana, distillando. È un liquido incolore, che bolle tra 269-270°, e non ha quasi odore a temperatura comune. La tristiloidina lo solidifica con somma facilità.

Eteri cianici di Cloez, detti anche eteri isocianici e cianoteline — Sono i veri eteri cianici che si ritraggono dall'azione del cloruro di cianogeno liquido sull'etilato, metilato od amilato di sodio. Essi sono isomeri cogli eteri cianici di Wurtz già descritti, ed in contatto degli acidi e degli alcali si sdoppiano in alcole ed in acido cianico e cianurico, come fu anche confermato da Gal. Sono capaci di trasformazione polimerica dando origine ad eteri cianurici.

Cianato d'etile, $C^4H^5AzO = \left.\begin{matrix}CAz\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O$. — Fu anche detto isocianato di etile o cianoteline. Si mesce dell'alcole perfettamente puro ed assoluto col doppio peso di etere anidro, e si scioglie del sodio nel liquido, aggiungendolo a pezzettini e nella proporzione di una molecola di sodio per 5 molecole di alcole. Quando il sodio si fu tutto disciolto, si fa giungere nel fondo della storta, entro cui si opera, una corrente di cloruro di cianogeno gassoso, in proporzione lievemente superiore a quella che esigerebbe il sodio per trasformarsi in cloruro. La reazione succede immediata, avvene riscaldamento e precipita del cloruro di sodio. Si passa per feltro la porzione liquida e si sottopone a distillazione, ritraendo come residuo dalla storta un liquido oleoso, che si lava più volte con acqua e che si fa disseccare nel vuoto.

È un liquido incoloro, della densità di 1,1271 a 15°, avente l'odore dell'olio dolce di vino, un sapore dapprima etereo ed amaro, poscia acre e persistente. Tenendolo per più ore fra 120 e 150°, passa dell'alcole, un liquido fluido che si scioglie, ed una parte oleosa che si separa, mentre rimane nella storta un residuo solido, giallognolo e vitreo, il quale, reso in polvere e trattato coll'alcole caldo, fornisce una materia insolubile, che sembra acido trigonico.

Circa al prodotto oleoso, dopo che fu lavato e disseccato, distilla senza alterazione verso 195°. Analizzandolo, si ebbero dei numeri che corrispondono pressamente a quelli dell'etere cianico. Col tempo si trasforma in una modificazione isomerica solida, ed in allora scaldandolo riprende lo stato primitivo. Sembra che tale prodotto possa anche ottenersi distillando dell'acqua per lungo tempo sul cianato d'etile di Wurtz.

Il cianato d'etile di Cloez è inalterabile all'aria, trattato cogli acidi a freddo o a caldo, depone a poco a poco una quantità di acido cianurico corrispondente all'acido cianico che dovrebbe risultarne. Colla potassa idratata ingenera dell'alcole e del cianurato di potassa senza traccia di etilammina, coll'ammoniaca fa lo stesso senza produzione di etilurea.

Gal studiò l'azione dell'acido cloridrico sull'etere cianico di Cloez, indirizzando una corrente di gas cloridrico secco nell'etere posto in campanella di vetro, e vide il liquido farsi vischioso; questo in un giorno si trasformò in una sostanza bianca e solida, la quale per opera del calore si separò in cloruro di etile che distillò ed in acido cianurico. L'acido bromidrico fece l'ugual cosa.

Cianato di metile, di Cloez,

$$CAz,CH^3,O = \left.\begin{matrix}CAz\\CH^3\end{matrix}\right\}O$$

Si prepara come il precedente, usando le descritte cautele per rettificarlo, e valendosi dell'alcole metilico puro, quale si estrae dall'etere metilossalico per la reazione col sodio.

È un liquido incoloro quando sia purissimo; ma per lo più possiede una lieve tinta giallognola. La sua densità a 15° c. è di 1,1746. Il calore lo decompone in parte volatile ed in residuo solido. Colla potassa e coll'ammoniaca vi produce alcole metilico e ingenera dell'acido cianurico combinato coll'alcali. Coll'acido cloridrico gassoso e secco forma del cloruro di metile ed etere metilcarbonico e dell'acido cianurico cristallizzato.

Se per l'alcole metilico non era anidro per la reazione col sodio, pigliano nascimento dei prodotti secondarii, tra cui una volta Cloez riscontrò una

sostanza bianca, insolubile nell'alcole, fusibile a 225°, modificabile notevolmente tenendola a 230°, e che colla barita svolge ammoniaca e ingenera un sale che precipita in bianco coi nitrato d'argento. Sarebbe un omologo dell'allantoina, e però detta *metallantoina*. Avrebbe a formola $C^8H^{10}Az^4O^4$, conforme ai dati dell'analisi.

Cianato di etile, di Cloez,

$$CAz,H^5H^{10},O = \left.\begin{matrix}CAz\\C^4H^{10}\end{matrix}\right\}O.$$

Si prepara come si disse dei precedenti, e torna difficile di averlo puro. Fu poco studiato, ma si conosce che per le proprietà si assomiglia agli omologhi già descritti.

CIANATI (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEI) (*chim. anal.*). — Quando abbiamo cianato di potassa, che è il più frequentemente usato, si conosce e si calcinarlo col carbone per trasformarlo in cianuro, spingendo il calore al rosso ravvivato, in crogiuolo di argento. Si lascia con acqua la materia calcinata, si filtra, si saggia il liquido con un sale ferroso ferrico, e si soprassaturo con acido cloridrico: producesi azzurro di Prussia.

Rispetto ai cianati dei metalli non alcalini, fa d'uopo mescerli con idrato di potassa, o carbone, fonderli al rosso debole in crogiuolo d'argento, indi procedere come già fu esposto.

Il cianato d'ammoniaca, quando è asciutto e bollito, si converte in urea, la cui natura può essere riconosciuta col mezzo di taluna di quelle reazioni che le sono speciali.

Nella determinazione quantitativa dei cianati occorre di riconoscere la quantità dell'acido cianico e quella della base.

Circa al primo, si procede alla combustione di un dato peso del sale, valendosi dell'ossido di rame, come nell'analisi elementare, e si desume la proporzione dell'acido cianico da quella dell'anidride carbonica e dell'azoto che si svolgono dall'operazione (vedi CIANURI [DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEI], *chim. anal.*).

Rispetto alla base, si prende un dato peso del cianato e si tratta con acido cloridrico, affine di ridurre il radicale della base in cloruro, che poi si pesa, acquacando per opportuno scaldamento fo scacciata l'eccesso dell'acido cloridrico; oppure, ottenuto il cloruro, si scioglie e si precipita la base in istato d'idrato, che indi si secca, si calcina, ecc., a norma dei casi. Se trattisi di cianati alcalini, si può calcinarli da solo in crogiuolo di platino, inumidirli in precedenza e lievemente seccarli, con che si convertono in carbonati, e dal peso del carbonato desumere quello della base. È da avvertire che, per la certezza della riuscita, dopo la prima calcinazione, s'inumidisce di nuovo il residuo, si secca e si ricalcina.

CIANETINA, $C^6H^{15}Az^3$ (*chim. gen.*). — Base organica, polimerica col cianato di etile, C^4H^5Az, che si produce in tenue quantità allorquando si fa reagire il potassio sul cianuro di etile anidro. Tra l'acqua, il metallo alcalino ed il cianuro di etile succede tale reazione, per cui s'ingenerano idruro di etile, C^4H^6, idrato di potassa e cianuro di potassa, mentre una tenue porzione del cianuro di etile triplica la propria molecola e dà origine alla cianetina. Taluno propose (vista la poca quantità di cianetina che si ottiene col detto processo) di tentarne la preparazione facendo agire il cloruro di propionile sul cianato di potassa:

$$\underbrace{3(C^6H^5O,Cl)}_{\text{cloruro di propionile}} + \underbrace{3(CAzKO)}_{\text{cianato di potassa}} = \underbrace{3KCl}_{\text{cloruro di potassa}} + \underbrace{3CO^2}_{\text{anidride carbonica}} + \underbrace{C^6H^{15}Az^3}_{\text{cianetina}}$$

Non sappiamo frattanto se l'esperienza fosse mai provata. Cloez riuscì ad ottenerla facendo agire il cloruro di acetile sul cianuro di potassio.

Hofmann le attribuì la formola $Az^3(C^4H^5)^3$, perchè la considerò come una triammide. Nella reazione in cui si forma l'idruro di etile, questo si svolge con effervescenza, e si ha un residuo giallo e viscoso, da cui si separano l'idrato ed il cianuro di potassio col mezzo dell'acqua fredda: la cianetina rimane indisciolta.

Sostanza bianca, cristallina, di lievissimo odore, fusibile a 100°, e che bolle decomponendosi parzialmente a 280°. È pochissimo solubile nell'acqua fredda, più copiosamente nella calda, ed in qualsivoglia proporzione nell'alcole. Dalla soluzione acquosa bollente si depone in squamette scolorite e perlacee. Può essere bollita e fusa colla potassa caustica senza che si decomponga. Per le sue proprietà basiche si discioglie negli acidi, coi quali produce dei sali in parte cristallizzabili e solubili nell'acqua e nell'alcole, di sapore acre ed alquanto amaro, decomponibili dalla potassa, dall'ammoniaca e dai carbonati alcalini, che ne precipitano la cianetina. Le soluzioni acquose di cianetina fanno mantenere la carta arrossata di tornasole.

Sali di cianetina. — L'*acetato* si forma sciogliendo la cianetina nell'acido acetico. Non è cristallizzabile, e quando si svapora nel vuoto perde una porzione dell'acido e si converte in un sale basico insolubile.

Il *cloridrato* ed il *solfato* sono molto solubili nell'acqua ed incapaci di cristallizzare.

Il *cloroplatinato*, $(C^6H^{15}Az^3,HCl)^2PtCl^4$, si prepara mescendo le soluzioni di cloridrato di cianetina e di bicloruro di platino, precipita in polvere cristallina di un giallo roseigno, solubile discretamente

nell'alcole, meno nocere nell'acqua, dalla cui soluzione tuttavia per evaporazione spontanea si depone in grossi cristalli di un rosso di rubino. Quando se ne vuole acquistare la soluzione alcoolica succede decomposizione, per cui cristallizza del cloroplatinato di ammonio.

Il *nitrato*, $C^{4}H^{12}Ag^{2}AsNO^{3}$ cristallizza in grossi prismi incolori, e riescono perfettamente neutri.

L'*oxalato* si ha in bei cristalli prismatici.

Dalla composizione dei sali di cianetolina appare che è una triammina monoacida.

CIANETOLINA (chim. gen.). *Vedi* CIANATI ALCOOLICI.

CIANICO ACIDO, $C_2AzHO = \left.\begin{matrix}C_2Az\\H\end{matrix}\right\}O$, ovvero $Az(C,OH)^{\prime\prime\prime}$, ovvero $\left.\begin{matrix}(CO)^{\prime\prime\prime}\\H\end{matrix}\right\}Az$ (chim. gen.). — Dapprincipio fu chiamato col nome di acido cianico, perchè credevasi fosse un acido analogo del cianogeno, di condizione inferiore rispetto al acido cianurico che fu detto acido cianico. Posteriormente accordossi riconoscendo che è isomero del detto acido cianurico gli fu mutata la denominazione in quella che conserva anche al presente. Fu intravveduto da Vauquelin nel 1818, e fu ottenuto in istato di purezza da Wöhler nel 1828, poscia studiato accuratamente nelle sue combinazioni e trasformazioni dallo stesso Wöhler e da Liebig.

Si produce: 1° dallo scaldamento del suo polimero, l'acido cianurico, che si scioglie in tre molecole di acido cianico; 2° dall'azione dell'anidride fosforica sull'urea, a 40 centigradi, con che nella reazione si svolge tale calore da innalzare la temperatura da 120° a 140°, e da distillare acido cianico misto con cianuride; 3° dalla distillazione secca del solfocarbonato di ammoniaca e rameammonio, d'onde si formano mercaptane ed acido cianico; 4° dallo scaldamento dell'acido urico col peroxido di manganese e l'acido solforico; 5° dallo scaldamento al rosso dell'urato di mercurio; 6° dal passaggio del cianogeno in una soluzione alcalina o di una terra alcalina, e dallo scaldamento di un carbonato alcalino anidro, al rosso scuro, in atmosfera di cianogeno; 7° dalla fusione di un ferrocianuro alcalino in contatto dell'aria o con ossidi metallici facilmente riducibili o con tenue quantità di un nitrato; 8° dall'elettrolisi di una soluzione di cianuro di potassio; 9° dalla ignizione del nitro con un eccesso di carbon fossile finamente polverizzato; 10° dalla reazione dell'idrato di potassa fuso sul melamine, ammelina ed ammelide; 11° dalla reazione a caldo del solfocianato di ossido calcico con che si formano cianato di potassa, cianuro di potassio e bisolfuro di ossido; 12° finalmente dalla evaporazione dell'urea con una soluzione di nitrato d'argento, con che si ingenera del cianato d'argento.

Negli altri casi l'acido cianico è prodotto in istato di combinazione salina.

Per prepararlo si prende dell'acido cianurico, si dividerà previamente e si riscalda in piccola storta al rosso incipiente, raccogliendo l'acido cianico che distilla in un collettore immerso in mescuglio frigorifero. Così preparato si trova misto con una quantità più o meno rapida di un proprio isomero, la cianamelide, la quale si vede pure in parte nel calto del a storta insieme con acido cianurico non decomposto. Si può ottenere una maggior copia di acido cianico procedendo come fu indicato da Hofmann introducendo l'acido cianurico in tubo di vetro, piegato da un lato ad angolo retto, adagiato in fornello da analisi organica e cominciando a scaldarlo dalla parte dove il tubo è piegato e procedendo sempre verso l'altro estremo in modo che la canna rimanga tutta calda, finchè la decomposizione continua. Si riesce anche meglio qualora si faccia passare entro la canna, durante l'operazione, una corrente di anidride carbonica.

Qualora si volesse preparare decomponendo i cianati con un acido acquoso, non vi si riuscirebbe, perchè l'acido cianico fatto libero, reagendo coll'acqua, si adoprerebbe in acido carbonico ed ammoniaca, ma si ha l'effetto con una corrente di gas acido cloridrico secco sul cianato d'argento secco, e raccogliendo il vapore cianico entro collettore refrigerante, ma in tal caso l'acido cianico rimane combinato con acido cloridrico.

È un liquido incolore, di odore acuto, che somiglia a quello dell'acido nitrico fumante, arrossa fortemente la tintura di tornasole. È solubile nell'acqua, ma vi si decompone in breve tempo con formazione di acido carbonico e di ammoniaca ed anche di urea. Il suo vapore irrita gli occhi, provoca una copiosa lagrimazione, lasciandone cadere una goccia sulla mano vi ragiona delle vesciche dolorose. Nel maneggiarlo devesi avere grande cautela, come si farebbe rispetto all'acido fluoridrico concentrato.

Se si scioglie nell'etere anidro e si conserva in tale soluzione per lungo tempo, si scioglie pure nell'alcole, e scaldando i due corpi si combinano tosto integralmente, ottenendo per tal modo l'etere allofanico, la sì somigliante negli alcoli metilico ed amilico (*vedi* vol. I, pag. 650).

In istato libero non tarda a trasmutarsi spontaneamente in cianamelide con sviluppo di calore e talvolta di luce; e 0° la mutazione avviene in un ora e senza esplosione, ma se si toglie dalla mescolanza frigorifera, di modo che passi alla temperatura ordinaria, tosto diventa lattiginoso, incomincia a bollire, acquista la consistenza di pasta, sviluppa sempre più calore e finalmente scoppia. A temperatura ordinaria bastano 5 minuti perchè sia tutto trasformato, e ciò

tanto a pressione comune, quanto sotto pressione accresciuta. Si combina col glicole, e forma il composto $C^4H^4Az^2O^4 = 2CAzHO + C^2H^6O^2$, che cristallizza e si fonde a 100°. Si combina pure colla glicerina e ingenera un composto analogo $2CAzHO + C^3H^8O^3$.

Quando il vapore è mescolato con un gas inattivo si conserva a lungo.

In soluzione acquosa è decomposto dall'acido solfidrico.

Facendolo passare in vapore nella trietilfosfina, non avviene decomposizione scambievole, ma uno è mutato nel suo isomero, l'acido cianurico, il quale appare in forma di un deposito bianco.

Si combina coll'acido cianico e ingenera il composto $2CAzHO + C^6H^3N^3O^3$; reagisce colle aldeidi, svolgendosi dell'acido carbonico e producendosi degli acidi omologhi dell'acido trigenico.

Cloridrato di acido cianico, $CAzHO,HCl$. — Allorquando si fa passare del gas acido cloridrico ben secco entro lunga canna contenente del cianato di potassio, egualmente ben secco, si svolge del calore in copia e si raccoglie un liquido scolorito dalla distillazione spontanea. La reazione è accompagnata sempre da formazione di cianmelide, e se il cianato di potassa non si mantiene raffreddato, il prodotto della distillazione non è che una mescolanza di cianmelide e di acido cloridrico.

Col cianato d'argento l'operazione riesce meglio.

È un liquido scolorito e trasparente che fumeggia forte all'aria e manda odore di acido cianico e di acido cloridrico. In cannello di vetro ugnato a lampada e tenuto a 0° si conserva inalterato, ma tenuto a temperatura ordinaria, si trasforma in pochi giorni in una massa cristallina di cloruro d'ammonio e di cianmelide, con sviluppo di acido carbonico e di acido cloridrico, i quali escono con violenza dal cannello allorchè se ne rompe la saldatura.

Scaldandolo in recipiente aperto si sdoppia in cianmelide e gas acido cloridrico, esposto all'aria umida ed abbandonvi sopra, si scompone e lascia per residuo una massa solida di sale ammoniaco, sciogliendosi nell'acqua produce malamente notevole di temperatura, una forte effervescenza di gas acido carbonico e sale ammoniaco in soluzione. Messo coll'alcole si decompone immediatamente con grande sviluppo di calore e formazione di acido cloridrico e di etere allofanico.

CIANIDRICI ETERI e CIANURI ALCOLICI (*cianogen*). — Si hanno due classi di eteri cianidrici, le quali derivano dagli alcoli, in cui l'ossidrile HO fu sostituito dal gruppo CAz, in quelli della prima il radicale dell'alcole si attiene al carbonio del cianogeno, mentre che in quelli della seconda si attiene all'azoto, così che rispondono alla formola

i primi $C^{IV}\left\{\begin{matrix}-R'\\ \equiv Az'\end{matrix}\right.$, ed i secondi $Az\left\{\begin{matrix}-R'\\ \equiv C^{IV}\end{matrix}\right.$.

Gli eteri cianidrici della prima classe, quando derivano dagli alcoli monatomici, sono di più antica conoscenza, e si chiamano anche *nitrili*, gli altri della seconda di scoperta più moderna, pigliano il nome di *carbilammine*, e furono studiati da Gerhardt.

Eteri cianidrici della prima classe o nitrili. — Corpi che pomeggiano in complesso di proprietà comuni e generali, comunque sia l'atomicità degli acidi d'onde derivano, per cui formano una classe di corpi tra i meglio definiti che si abbiano nella chimica organica.

1° Sottoposti all'azione dell'idrogeno nascente, si trasformano in ammine primarie, come dall'equazione seguente:

$$\underbrace{CAz,CH^3}_{\text{cianuro di metile ed acetonitrile}} + 2H^2 = \underbrace{C^2H^5,H^2Az}_{\text{etilammina.}}$$

2° Per influenza degli agenti di idratazione fissano 2 molecole di acqua e si convertono in sali ammoniacali contenenti tanti atomi di carbonio quanti ne ha l'etere cianidrico adoperato:

$$\underbrace{CAz,CH^3}_{\text{cianuro di metile}} + 2H^2O = \underbrace{C^2H^3O,AzH^4O}_{\text{acetato d'ammonio.}}$$

Siccome poi si fa uso degli acidi e degli alcali come agenti di idratazione, perciò in cambio dei sali ammoniacali si ottengono dei prodotti derivanti dalla decomposizione predetta dal reattivo sui detti sali.

3° Gli eteri cianidrici fissano una molecola d'acido solfidrico trasformandosi in ammide solforata:

$$\underbrace{CAz,C^6H^5}_{\text{cianuro di fenile}} + H^2S = \underbrace{C^7H^7S,AzH^3}_{\text{benzotiammide.}}$$

Gli eteri cianidrici si combinano anche direttamente cogl'idracidi, formano combinazioni definite con cloruri negativi e si uniscono direttamente con 2 atomi di bromo, come fu osservato da Engler per parecchi di essi.

Modo generale di prepararli. — Gli eteri cianidrici dei radicali alcolici si ottengono

1° Distillando una mescolanza di cianuro di potassio con un etilsolfato o con un solfato omologo, come, ad esempio,

$$\underbrace{CAzK}_{\text{cianuro di potassio}} + \underbrace{C^4H^5,K,SO^4}_{\text{etilsolfato di potassio}} = K^2SO^4 + \underbrace{CAz,C^4H^5}_{\text{cianuro di etile.}}$$

2° Per l'azione del calore e per quella dell'anidride fosforica sopra il sale d'ammonio dell'acido corrispondente, in cui sia il radicale $C^nH^{2n-1}O$, ovvero $C^nH^{2n-3}O$, come:

$$\underbrace{C^2H^3O(AzH^4)O}_{\text{acetato di ammonio}} - 2H^2O = \underbrace{CAz,CH^3}_{\text{cianuro di metile}}$$

$$\underbrace{C^2H^3O(AzH^4)O}_{\text{benzoato di ammonio}} - 2HO = \underbrace{CAz,C^6H^5}_{\text{cianuro di fenile.}}$$

I cianuri alcolici od eteri cianidrici sono per lo più liquidi volatili, aventi un odore che si accosta alquanto a quello dell'acido cianidrico. E dacchè derivano dalla disidratazione di un sale ammonico, così (come notammo) per opera degli acidi o degli alcali forti, ripugnando l'acqua perduta, tornano a riprodurre il sale da cui provengono. Somigliano in ciò allo stesso acido cianidrico $CAzH$, il quale per opera dei detti reagenti, lasciando il molecolo d'acqua, si scinde in ammoniaca ed in acido formico

$$\underbrace{CAz,H}_{\text{ac. cianidrico}} + 2HO = \underbrace{CHO^2}_{\text{ac. formico,}} + AzH^3$$

onde può essere considerato come il formonitrile o cianuro di formile, ed il primo termine della serie degli eteri cianidrici omologhi $C^nH^{2n+1}Az$.

Cianuro di metile ed acetonitrile, $CAz,CH^3 = C^2H^3Az$. — Si prepara 1° distillando il solfato di metile nel cianuro di potassio secco, caso nel quale il prodotto è imbrattato di cianidrato e di formiato d'ammoniaca, per cui ha un odore ed un sapore intollerabili, e deve essere purificato, facendolo dapprima bollire con ossido di mercurio e indi coll'anidride fosforica (Dumas, Malaguti e Leblanc).

2° Distillando il solfometilato di potassa secco con cianuro di potassio ed aggiungendo cloruro di calcio al prodotto distillato, che poi si rettifica a blando calore (Frankland e Kolbe).

3° Distillando dell'acetato d'ammoniaca cristallizzato coll'acido fosforico anidro. Il liquido ottenuto deve essere fatto digerire con una soluzione satura di cloruro di calcio e rettificato sul cloruro solido di calcio e di magnesio (Dumas).

4° Hocktes ed Hofmann l'ottennero dalla distillazione dell'acetammide coll'anidride fosforica, lavando poscia il distillato con potassa per togliere gli acidi cianidrico ed acetico, e rettificandolo sull'anidride fosforica.

5° Gauthier lo preparò distillando parti uguali di solfometilato di potassa e di cianuro di potassio, saturando coll'acido solforico diluito il prodotto greggio della distillazione secca, agitandolo coll'ossido di mercurio, distillandolo e digerendolo col cloruro di calcio fuso, finchè questo si liquefaccia, e poscia rettificandolo tra 80 e 83°.

Il cianuro di metile si riconosce insieme con cianuri di etile e di vinile e butirronitrile, fra i prodotti della ossidazione della gelatina operata con un misto di acido solforico e di bicromato di potassa, ovvero, ma in piccola quantità, fra i prodotti della legumina ossidata nella detta maniera.

È un liquido incoloro, di odore etereo che somiglia alquanto a quello del cianogeno, ma è più pungente e più aromatico. È accendibile e arde con fiamma orlata di rosso. Bolle a 77° (Dumas), tra 77 e 78° (Buckton e Hofmann), a 82° (Gauthier). La densità del suo vapore è di 1,45, il calcolo darebbe 1,41. Il liquido bollente ha il peso specifico uguale a 0,8347 tra 71 e 72° (Kopp), e 0,8018, stando a Gauthier. È poco mescibile coll'acqua, dalla quale si separa in uno strato più leggiero.

Fatto bollire colla potassa in soluzione, sprigiona ammoniaca e produce dell'acetato di potassa, reazione la quale avviene facilmente, ponendo in opera delle soluzioni alcoliche.

L'acido cromico e l'acido nitrico bollenti non lo scompongono, l'acido solforico fumante lo trasforma in una mescolanza di acido solfacetico e di acido solfometilico $CH^3H,2SO^3,OH$. Le proporzioni relative dei due acidi prodotti variano molto, a seconda della temperatura, se è bene prevale la formazione dell'acido solfacetico e non si ha in allora sviluppo di anidride carbonica, per lo contrario quando non si impedisce che la mescolanza si scaldi, si svolge in copia del gas carbonico e si ottiene principalmente l'acido disolfometilico.

Il cianuro di metile si combina coll'acido bromidrico e coll'acido iodidrico immediatamente a freddo, e forma dei composti cristallizzabili che sono rappresentati da:

$$2(CAz,CH^3) + 3HBr \text{ e } 2(CAz,CH^3) + 3HI$$

Il potassio agisce con forza sul cianuro di metile, sebbene si operi a freddo, ingenera del cianuro di potassio, sprigionando del calore e svolgendo una mescolanza gassosa infiammabile d'idrogeno libero e d'idrogeno carbonato.

Combinazioni del cianuro di metile con parti cloruri. — Allorquando si fa agire il percloruro di fosforo sull'acetammide distillando, si ha un liquido incoloro mobile, di odore molto pungente, che bolle a 73° e che prende fuoco allorchè gli si avvicina la fiamma di una lampada ad alcole, ed è il composto di *cianuro di metile col tricloruro di fosforo*, che fino ad ora non si potè ottenere per via diretta. Ha le densità, in vapore, di 3,56 a 95°, di 3,54 a 97°, e di 2,40 a 148°. Il numero 3,54 corrisponde a 4 volumi, anomalia alla legge comune della densità dei vapori, la quale forse deriva da ciò, che per effetto del calore il composto si dissocia in cianuro di metile ed in tricloruro di fosforo, ciascuno dei quali rappresenta due volumi.

Cianuro di metile e tricloruro di antimonio. — Corrisponde alla formula $CAz,CH^3 + SbCl^3$. Si forma per la combinazione diretta dei due componenti, con grande sviluppo di calore. Bianco, cristallino, sublimando senza alterazione.

Cianuro di metile e tetracloruro di stannio $2(CAz,CH^3) + TiCl^4$. — Si forma dall'azione del

cloruro di titanio sul cianuro di metile. È in croste cristalline, bianche, nacrenti, sublimabili senza soffrire alterazione.

Cianuro di metile e tricloruro di stagno $2(CAz,CH^3)+SnCl^3$. — Si prepara come il precedente, ed è bianco cristallino, sublimabile in cristalli arborescenti.

Cianuro di metile e cianuro di mercurio, $CAz,CH^3+2\overset{\prime\prime}{Hg}Cy^2$. — Nasce dall'azione del cianuro di metile in vapore sul cianuro di mercurio in polvere. È metabile, tanto che perde il cianuro di metile ad esponendolo all'aria umida e trasandolo a mescare al di sopra del acido solforico. Volendolo sublimare si scompone parzialmente, ed in altra parte si condensa inalterato a modo di un sublimato bianco e cristallino, con mercurio metallico frammisto lascia un residuo nero nel recipiente sublimatorio.

Cianuro di metile e tricloruro d'oro,

$$CAz,CH^3,AuCl^3$$

Polvere di cloruro giallo bruno.

Cianuro di metile triclorato e cianoacetonitrile, CAz,HCl^3. — Fu preparato da Dumas, Malaguti e Leblanc, distillando la tricloracetammide ed il tricloracetato ammoniaco coll'anidride fosforica. È un liquido volatile che bolle a 81°, e del peso specifico di 1,444. Gli alcali lo trasformano in cianoacetato e tricloracetato alcalino; il potassio lo ridurca con violenza.

Bromuro di cianuro di metile, CAz,CH^3Br^3. — S'ingenera scaldando per più ore in bagno maria, in recipiente chiuso, una parte di cianuro di metile con tre parti di bromo.

È un corpo che cristallizza in bei prismi (forme rombici), giallognolo, che fomaggia all'aria scomponendosi in acido bromidrico ed in un corpo bianco cristallino. È deliquescente. Scaldato precipita col nitrato d'argento. Scaldandolo con precauzione, si sublima a 65°, scaldandolo rapidamente si decompone con posatura di carbone e formazione di un liquido che bolle al di sopra di 100°. Il prodotto cristallino che si forma per l'azione dell'aria umida è misto con acetammide, bromidrato ed acetato di ammoniaca; è fusibile al calore con sviluppo di vapori bromidrici e residuo di carbone, si scioglie alquanto nell'alcole, etere e solfuro di carbonio, d'onde si depone in aghetti lunghi e delicati, non precipita col nitrato d'argento, non si combina cogli alcali e cogli acidi. Ha per formola grezza $C^4H^3Br^3Az^2O^2$.

Cianuro di etile ed etere cianidrico, o metacetonitrile, o propionitrile,

$$C^4H^5Az = CAz,C^3H^5 = (C^2H^3)'' Az.$$

Fu scoperto da Pelouze e poscia esaminato da Frankland e Kolbe, da Dumas, Malaguti e Leblanc. Si prepara in più maniere.

1° Si distilla del cianuro di potassio coll'etilsolfato di barite, in pari uguali ed a calore temperato, e si purifica il prodotto della distillazione dapprima lavandolo con acqua satura di cloruro di calcio, poscia tenendolo per qualche tempo a calore di 60 a 70°, indi accendolo sul cloruro di calcio fuso e rettificandolo in ultimo. Gauthier consiglia, acciò il prodotto riesca perfettamente puro, che si tratti con un acido il prodotto grezzo della distillazione acerba, si sbotta in seguito lungamente con ossido di mercurio, si distilli e gli si aggiunga in gran copia del cloruro di calcio, affine di separarne una combinazione di alcole e dal cianuro e si lasci colla rettificazione.

2° Williamson insegnò a prepararlo sciogliendo dell'ioduro di etile in 4 volumi di alcole, ed aggiungendovi del cianuro di potassio in polvere, facendo indi distillare in apparecchio di reflusso. Allorquando, pigliandone un piccolo assaggio, si conosce che non contiene più iodo, si distilla fino a secco il contenuto della storta, poi si separa l'alcole dal cianuro di etile formatosi, valendosi della distillazione frazionata. Frattanto è da avvertire che Buchner e Hofmann ebbero ad osservare che, per quanto si conduca regolatamente la distillazione frazionata, non si riesce mai a separare tutto l'alcole dal cianuro di etile, ond'ne il processo non vale per un prodotto puro, torna nondimeno giovevole per la preparazione dell'acido propionico.

3° Altro processo consiste nel prendere il cianuro d'etile non acrevole dal alcole, trattarlo colla potassa caustica a trasformarlo in propionato potassico, questo sale scaldato con alcole ed acido solforico, fornisce per distillazione l'etere propionico, col quale facendo agire l'ammoniaca sotto pressione, si ottiene la propionammide C^6H^7O,H^2Az. Tale prodotto, distillato sull'anidride fosforica, perdendo gli elementi di una molecola d'acqua, si converte in cianuro di etile. Buchner e Hofmann opinano che il processo ora descritto sia da preferirsi quando si voglia del cianuro di etile puro.

4° Löwig lo preparò distillando una mescolanza di cianuro di potassio e di solfato di etile.

Proprietà. — È un liquido incoloro, di una densità uguale a 0,78, stando a Pelouze, di 0,7899 a 12° 6, stando a Frankland e Kolbe. Bolle a 82° (Pelouze), a 88° (Frankland e Kolbe), a 96°,5 (Gauthier). Sembra che l'ultima cifra sia la vera, dacchè il Gauthier con mezzo delle dilegenze usate, l'ebbe sovrumente puro, mentre gli altri chimici non l'ottennero che in mescolanza coll'alcole.

Possiede un odore aglicico forte, ed è molto velenifero. Si scioglie copiosamente nell'acqua, stando al Pelouze, non molto, stando a Frankland e Kolbe; aggiungendo del cloruro di sodio o del cloruro di calcio alla soluzione acquosa, il cianuro di etile si separa. È mescibile in qualunque proporzione coll'alcole e coll'etere.

Quando si tratta colla potassa in soluzione bollente, sprigiona dell'ammoniaca e ingenera del propionato potassico. La reazione succede meglio valendosi di soluzione alcoolica.

Coll'acido solforico diluito (1 parte di acido monidrato e 2 parti di acqua) si idroglia in acido propionico e bisulfato d'ammoniaca, coll'acido solforico fumante si converte in acido disulfetilico, anidride carbonica ed ammoniaca, con reazione analoga a quella che dà il cianuro di metile.

$$\underbrace{C^2H^5Az}_{\text{cianuro di etile}} + \underbrace{2SO^4H^2}_{\text{ac. solforico}} = \underbrace{C^4H^4,S(SO^4,OH)}_{\text{ac. disulfetilico}} + CO^2 + \underbrace{SO^4,H,AzH^4}_{\text{bisolf. di ammonio.}}$$

Il potassio a temperatura comune lo decompone in parte con formazione di cianuro di potassio, sviluppo di etile e trasformazione polimerica dell'etere cianidrico in cianetina.

L'idrogeno nascente sviluppato dall'azione dell'acido solforico sulla nostra gli si fissa direttamente e lo trasforma in propilammina.

Il cianuro d'etile può combinarsi cogl'idracidi e con diversi cloruri, formando dei composti cristallizzabili.

Cloridrato di cianuro d'etile C^4Az,C^2H^5,HCl. — Gauthier vide che il gas cloridrico secco si scioglie nel cianuro d'etile puro senza combinazione apparente quand'anche si scaldi a 100° la soluzione in cannello chiuso, ma non che col tempo un mese circa si liquida in recipiente sigillato a lampada si rappiglia in cristalli che si fanno sciogliere nell'alcole o nell'acqua bollente e si fanno ricristallizzare nel vuoto. Paiono appartenere al sistema clinorombico, sono poco solubili nell'etere, solubili assai nell'etere cloroformio ed acqua, e nella soluzione acquosa si decompone in guisa più e più tempo che col 5 bollitura, fissando 2 molecole d'acqua e idroggiandosi in cianuro ammonico ed acido propionico. Scaldandolo a 150° si rammolisce, e, tenendolo a detta temperatura per un certo tempo, si scompone. L'alterazione è più rapida a 121°, grado della sua fusione, bastando pochi minuti per renderlo incristallizzabile. A calore più forte arde in contatto dell'aria, lasciando una lieve traccia di carbone.

Bromidrato e iodidrato di cianuro di etile. — Gli acidi bromidrico e iodidrico secchi si combinano immediatamente col cianuro di etile, producendo uno sviluppo notevole di calore, capace di volatilizzare e distruggere la sostanza, qualora non si mantenesse raffreddata. Le due combinazioni, cioè del acido bromidrico e dell'iodidrico si rappigliano in massa cristallina scolorita e molto igrometrica, alterabilissime che odorano prontamente di etile, poco solubili nell'etere, solubili nell'acqua e nell'alcole con decomposizione successiva, e che per l'azione del calore fondono in parte ed in parte si decompongono.

Cloruro di carbonile e cloruro di zolfo col cianuro di etile. — Hofmann osservò che il cianuro di etile può combinarsi col cloruro di carbonile formando il composto $C^4Az,C^2H^5,COCl^2$, e col cloruro di zolfo formando l'altro composto

$$C^4Az,C^2H^5,SCl^2$$

le due combinazioni sono liquide.

Cianuro di etile e protocloruro d'antimonio, $C^4Az,C^2H^5,SbCl^3$. — È un composto cristallizzato. Forma pure combinazioni analoghe col tricloruro di oro, $C^4Az,C^2H^5,AuCl^3$, col tetracloruro di platino $(C^4Az,C^2H^5)^2PtCl^4$ non che con tetracloruri di stagno e di titanio, i quali composti hanno formola somigliante a quella della combinazione platinica.

Si unisce eziandio col cloruro e col bromuro d'acetile, col tricloruro di fosforo, col tricloruro o tribromuro di boro.

Cianuro di etile e d'argento. — Allorquando si scalda a 100° in cannello chiuso a lampada una mescolanza in proporzioni equivalenti, d'ioduro d'etile e di cianuro d'argento si ottiene un composto in forma di un olio vischioso il quale nel raffreddare si solidifica in istato cristallino. Si ritrova pure in cristalli deliquescenti collo scaldare a 100° una mescolanza d'ioduro di etile e di cianuro d'argento. Distillandolo coll'acqua o colla potassa, produce del cianuro d'etile imbrattato di un corpo odoroso da cui si separa col mezzo dell'acido solforico, il quale contiene dopo dell'etilammina. Distillandolo a secco, non fornisce cianuro d'etile, come aveva supposto il Meyer, ma un isocianuro d'etile, come fu osservato da Gauthier.

Cianuro d'etile bicloruro, $C^4Az,C^2H^4Cl^2$. — Allorquando si lascia agire il cloro secco e bagnato calore col cianuro d'etile, si forma del cianuro d'etile bicloruro, un isomero e polimero del suddetto e della bicloropropionammide. Se il cloro è umido succede una reazione, si sviluppa dell'acido cianidrico, distilla del cianuro d'etile, trascorso poco del cloridrato di propionammide e rimane una poltiglia cristallina formata di materia oleosa e di un corpo solido.

Se si satura il cianuro d'etile col cloro secco e si lascia o si per alcuni mesi, depone dei cristalli enormi, la cui formola grezza corrisponde a

$$C^8H^{10}Cl^4Az^2O + 3HCl$$

Il cianuro d'etile bicloruro è un liquido limpido che non ha odore eterco sgradevole e che si raccoglie nel a distillazione fra 104 e 107°, dei prodotti liquidi formati tra il cloro secco e il cianuro d'etile.

La materia oleosa a cui accennammo di sopra, lasciata nel vuoto secco, depone dei cristalli solubili nell'alcole assoluto, fondono a 151° e aventi la formola $C^8H^{10}Cl^4Az^2O$. Trattata coll'amalgama di sodio, ingenera un prodotto cristallizzabile che si fonde a 163°, si scioglie nell'alcole, ma non nell'acqua, ed

ha per formula $C_4H_{10}Br_2$ (= 137), sottoposta a distillazione sviluppa del cianuro d'etile bollente e lascia un residuo bruno, il quale cede all'alcole assoluto un corpo cristallizzabile, che per replicate cristallizzazioni fornisce i prodotti di fusibilità diversa, cristallizzabili e di composizione diversa.

Il corpo cristallizzato che bollendo formava insieme colla materia oleosa nell'azione del cianuro d'etile sul cianuro d'etile è solubile nell'alcole assoluto, è reso si depone in lamelle rhombiche, si fonde a 160°, può essere sublimato in parte, ed ha per formula $C_8H_{10}O_2Br_2$.

Bromuro di cianuro di etile — Il bromo si combina col cianuro d'etile a proporzioni e forma un composto deliquescente, dalle cui acque madri, mista con acqua, si ha un liquido oleoso.

Cianuro di propile e butirronitrile e cianuro di butile (vedi vol. 1, pag. 439).

Cianuro d'isopropile — Mertens-Schaffner facendo agire entro tubo saldato a lampada dell'odore d'isopropile con acido e con cianuro di potassio, scaldando ottenne il cianuro d'isopropile (C_4H_7N = 69,[illegible]), che è un liquido bollente a 80°, il cianuro di propile bolle a 118,5. Scaldandolo con a potassa sviluppa dell'ammoniaca ed ingenera un sale potassico e un acido $C_4H_8O_2$ a 152°, e possiede l'odore dell'acido butirrico di fermentazione, così da l'acido isobutirrico.

Cianuro di butile e valeronitrile, C_5H_9N = C_4H_9CN (= 85) — Fu studiato da Hofmann, Malagoti e Leblanc, da Schlieper, Gerhardt, Gerhardt ed Henke. Si prepara in più maniere.

1° Si distilla il valeramide coll'acido fosforico anidro, ovvero se ne fa passare il vapore sulla calce scaldata al rosso, caso nel quale si ottiene meno di prodotto.

2° Si prendono 2 parti di gelatina, si fanno rigonfiare in 20 parti di acqua, loro si aggiungono 15 parti di acido solforico, lasciando poi raffreddare la mescolanza. Si versa entro storta contenente 8 parti di bicromato di potassa, e si distilla finchè versa la fase il residuo che diviene sempre più scuro non bolle tranquillamente, ma rumoreggia fortemente e spande gaze. La distillata il quale è bianco e torbido a reazione acida e odore di acido cianidrico, si rettifica [illegible] lo di mercurio, che decompone l'acido formico e trattiene l'acido cianidrico. Le prime parti del liquido che passano nella distillazione depongono gocciole oleose, che si raccolgono a parte e si rettificano fra [illegible], finchè la parte oleosa si accompagni con tenue quantità di [illegible] acquosa. La porzione [illegible] è distillata a bianco calore nella magnesia, che ritiene l'acido [illegible] di cui l'olio è imbrattato. I prodotti della nuova rettificazione, dopo [illegible] col cloruro di calcio, sottoposti a nuova distillazione è raccolto a parte, si cambia il collettore quando esce bolle a 110°, e ciò che passa tra 110° e 140° si distilla di nuovo, tenendo conto di quello che si raccoglie tra 122° e 130°. Questo con reiterata rettificazione fornisce tra 124° e 127° il cianuro di butile in istato di purezza.

3° La cianina può essere sostituita alla gelatina: si prende una parte di cianina, si scioglie in 3 parti d'acido solforico diluito con 6 parti d'acqua, e le si aggiunge una soluzione di 2 parti di bicromato di potassa in 10 parti d'acqua. Succede reazione la quale può essere moderata con aggiungere altre 14 parti di acqua. Si raccoglie lo stillato, si diluisce e rettifica con ossido di mercurio, e il nuovo prodotto si neutralizza con carbonato di calce, indi si rettifica. Si ha così un liquido neutro il quale si sottopone a rettificazione frazionata: dapprima passa [illegible] dapprima, poscia misto con gocciole di un olio acetonico, ed in ultimo non consta che di sola parte oleosa. Lo stillato si rettifica di nuovo, raccogliendo a parte ciò che passa tra 120° e 140°, che in ultimo si purifica con replicate rettificazioni, tenendo conto di ciò che si raccoglie tra 125° e 128°.

Il cianuro di butile è un liquido acquoso trasparente, leggero e che rifrange fortemente la luce. Ha il peso specifico di 0,81 (Schlieper), di 0,813 a 15° (Gerhardt-Berger), bolle a 125°, stando al primo, tra 125 e 128° stando al secondo. La densità del suo vapore fu trovata di 2,892. Possiede un sapore amaro e bruciante, un odore aromatico che fa ricordare quello delle mandorle amare e dell'acido salicilico. Stillandone qualche goccia sulla carta vi forma una macchia untuosa che indi si dileguia. Si discioglie per una parte in 4 parti di acqua all'incirca, in qualsivoglia proporzione nell'alcole e nell'etere. È infiammabile e arde di fiamma bianca luminosissima e priva di fumo. Misto col cloro e col bromo ad esposto alla luce del sole si decompone formando acido cloridrico od acido bromidrico. Trattato coll'acido solforico concentrato o distillato coll'acido solforico diluito (Gerhardt-Berger), si scinde, appropriandosi due molecole di acqua, in solfato di ammonio ed in acido valerianico libero. Non è intaccato dall'acido nitrico, dall'acido cloridrico e dall'ammoniaca, ma gli alcali [illegible] in soluzione acquosa lo sdoppiano facilmente in valerianato alcalino ed in ammoniaca libera. È decomposto a temperatura ordinaria dal potassio in cianuro di potassio, in idrogeno libero ed in un idrocarburo speciale.

Cianuro di amile e capronitrile (vedi vol. 1, pag. 760).

Cianuro di cetile e margaronitrile, $C^{16}H^{33}CAz$ = $C^{15}H^{31}CAz$. — Si ottiene e si isola imporre scaldando il cetaldeide di potassa col cianuro di potassio ed è trovato il prodotto col etere. È bianco, si descrive come un corpo solido, cristallino fusibile a 53°, solubile facilmente nell'etere e nell'alcole caldo. Heintz invece afferma che è liquido alla temperatura

ordinaria, ma che nella sua formazione è accompagnata da una sostanza solida e cristallina fusibile a 53°. Scaldandolo colla potassa si sdoppia in ammoniaca ed in acido margarico che rimane mischiato dall'alcali. Probabilmente in questo ultimo caso contiene di una mescolanza di cianuro acetilico e di aldeide palmitica.

Becker l'ottenne trattando l'iodure di ottile con una soluzione alcoolica di cianuro di potassio, ma non ne studiò le proprietà.

Cianuro di allile (vedi nel vol. I, pag. 635).

Cianuro di benzile (vedi nel vol. III, pag. 80).

Cianuro di cresile (vedi TOLUCIANIDRILE).

Cianuro di cumenile (vedi CUMENCIANIDRILE).

Cianuro di fenile (vedi BENZCIANIDRILE, vol. III, pag. 140).

Cianuro di nafile (vedi TOLUCIANIDRILE).

Cianuro di nafile, $C_{22}H^{14}N_2 = C^{22}\left\{\begin{matrix}C^{10}H^7\\ Az^{III}\end{matrix}\right.$ — Fu studiato da Hofmann e si produce allorquando si sottopone a distillazione una mescolanza di nafilammina e di acido cianico. La reazione si compie in due fasi: nella prima delle quali l'acido cianico si sdoppia in anidride carbonica, in ossido di carbonio ed in acqua, l'ossido di carbonio si fissa sulla nafilammina $AzH^2C^{10}H^7$ e la trasforma in nafilformammide $AzH(COH)(C^{10}H^7)$, nella seconda fase il calore sottrae un atomo d'acqua della nafilformammide e la riduce in cianuro di nafile.

Hofmann lo preparò distillando a fuoco temperato, entro storta di arenaria, una parte di solfonafitato di potassa con mezza parte di cianuro di potassio, ne ritrasse una mezza parte di un liquido oleoso, giallo rosaceo per trasmissione, verdognolo per riflessione, e che purificò rettificandolo.

Il prodotto che si consegue col primo processo non è puro, poichè risulta da una mescolanza di cianuro di nafile con varii altri derivati della decomposizione. Si sottopone a una corrente di vapore d'acqua che trasporta seco un olio opaco e bruno più denso dell'acqua, il quale si fa sciogliere nell'etere, che poi si pone a evaporare per sottoporre il residuo alla distillazione. La materia cresce di grado nel bollire, e quando è tra 290 e 300° fornisce un liquido giallo chiaro che si rappiglia in massa cristallina stando in camera fredda, e più presto in mescolanza frigorifera. Solidificata che sia, non ripiglia la liquidità a temperatura ordinaria. Affine di averla pura perfettamente, si fa sciogliere nell'alcole e cristallizzare più volte da esso, in ultimo si precipita coll'acqua, e il cianuro di nafile si depone in istato oleoso, solidificandosi poscia a termine di alcuni minuti.

Hofmann lo descrive come un liquido incolore quando è distillato di recente, possiede un forte potere refrangente, odore acuto di mandorle amare e sapore bruciante. Si concreta a poco a poco a temperatura ordinaria in cristalli monoclinoedrici. Bolle tra 300 e 301°; altri danno 296° come punto di ebollizione corretto. Il suo punto di fusione fu trovato a 35°,5. È più denso dell'acqua, ed insolubile in essa, si scioglie facilmente nell'alcole e nell'etere.

Bollito con soluzione alcoolica di soda, svolge traccie di ammoniaca, se non che, aggiungendo dell'acqua, la sua trasformazione si compie, facendo H^2O e producendo la *nafilformammide*, $(C^{10}H^7)CO\,H^2Az$. La soluzione alcalina, privata dell'alcole con mezzo dell'ebollizione e saturata con acido cloridrico, precipita in copia l'acido nafilacetico $C^{10}H^7CO^2H$.

Gli acidi cloridrico e solforico bevemente diluiti l'intaccano lentamente a temperatura ordinaria, rapidamente a 180°.

L'idrogeno nascente vi si combina con difficoltà, producendo probabilmente un acido amminato

$$C^{10}H^7,CH^2AzH^2)$$

ma l'acido solfidrico lo trasforma facilmente in monoftalammide solforata, $(C^{10}H^7,CS\,AzH^2)$, la quale, per l'azione dell'idrogeno nascente, perde il solfo e riceve idrogeno rigenerando la monoftalammina $C^{10}H^7,AzH^2$ analoga alla benzilammina.

Eteri cianidrici della seconda classe, carbilammine ed eteri isocianidrici. — Meyer pel primo osservò che allorquando si tratta l'iodure d'etile col cianuro d'argento si forma un sale doppio, il quale, esposto a distillazione secca, fornisce un liquido composto di più sostanze, di odore repugnante, e che credette cianuro di etile. Gautier verificò che, mescendo il sale doppio di Meyer col cianuro di potassio, si ottengono degli eteri cianidrici, isomeri coi precedenti, ed Hofmann annunziò di averli preparati col metodo accennato e con altri diversi, ed avere cominciato a conoscere i loro corrispondenti della serie aromatica. Tali eteri cianidrici presero nome di mercaptani, e differiscono dagli eteri cianidrici normali sì per punto di bollitura che è meno elevato, sì per la proprietà di combinarsi direttamente ed energicamente cogli acidi, e finalmente per la reazione che danno cogli agenti di ossidazione e di idrazione. Sommariamente si fanno mercaptani in questo caso si risolvono in due prodotti, uno dei quali è costante e l'altro varia a seconda dell'etere su cui si opera, ma ne differiscono in ciò che, mentre i cianuri dei radicali alcoolici danno come prodotto costante l'ammoniaca e come prodotto variabile un acido più o meno ricco di carbonio, gli isocianuri svolgono a prodotto costante l'acido formico, ed a prodotto variabile un ammoniaca composta, quali la metilammina, l'etilammina, ecc.

Noi ne descriveremo i più importanti:

Isocianuro di metile o metile-carbilammina, $C^2H^3Az = Az^{III}\left\{\begin{matrix}C^{II}\\ CH^3\end{matrix}\right.$ — Si prepara scaldando in

rempiendo ciascuna due molecole di cianuro d'argento con una molecola d'iodure di metile, si tiene la temperatura tra 130 e 140° per alcune ore, con che si forma una combinazione cristallina che si fa disseccare di cianuro d'argento e di metilcarbilammina. Per distruggerla si fa bollire con una soluzione concentrata di cianuro di potassio, il quale si appropria in doppia combinazione il cianuro d'argento, e rende libera la metile-carbilammina, la quale distilla col vapore d'acqua. Si raccoglie, si disidrata sul cloruro di calcio e si rettifica per averla pura.

L'isocianuro di metile o metilcarbilammina è un corpo liquido od incoloro, di un odore particolarmente intollerabile che somiglia a quello del fosfore e del carvone, ed emette vapori acri e molto deleteri, che producono immediatamente delle nausee, delle vertigini, cefalalgia ed abbattimento di forze. Bolle tra 58 e 59°, la sua densità a 14° è di 0.7557, non fu solidificato neppure a — 45°, è poco solubile nell'acqua. Si combina cogli acidi perfettamente secchi, li satura a modo dell'ammoniaca e ne forma dei sali cristallizzabili. Il cloridrato ed il bromidrato si ottengono facilmente coll'idracido gazoso che si fa guardare su l'isocianuro di metile liquido e raffreddato. È più difficile preparare gli ioduri per la violenza della reazione che si produce nell'atto della combinazione tra l'idracido e la carbilammina. L'acqua li decompone con riscaldamento di calore e produzione di acido formico e di metilammina.

L'isocianuro di metile si combina cogli eteri iodidrici a temperatura ordinaria, mentre il cianuro corrispondente non vi si unisce che al di sopra di 200°.

Isocianuro di etile ed etile-carbilammina,

$$C^{II}H^{V}Az \quad Az^{\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}C^{\prime\prime}\\C^{II}H^{V}\end{matrix}\right.$$

Si prepara come il precedente, tranne che si cambia dell'iodure di metile si fa agire l'iodure di etile sul cianuro d'argento.

È un corpo liquido incoloro, che bolle tra 78 e 79°, e che possiede proprietà analoghe a quelle dell'isocianuro di metile. La sua densità a 4° è di 0.7588, non si solidifica neppure a 0°, si combina cogl'idracidi e cogli ossacidi secchi e idratati, ingenerando dei sali cristallizzabili.

Tanto l'isocianuro d'etile quanto quello di metile per opera dell'acqua e di un acido energetico o no, ed anche in tenue proporzione, svolgono del calore, si trasformano in etilammina o metilammina ed in acido formico.

Gauthier osservò che quando si trattano i due isocianuri coll'acqua pura o con una soluzione alcoolica a 180°, non si forma dell'acido propionico per quello di etile, ma soltanto dell'etilammina e dell'acido formico, l'isocianuro di metile si idrata similmente senza soggiacere a trasformazione isomerica. La potassa agendo sul cloridrato d'isocianuro di etile, dà origine ad etilammina, acido formico, etilformammide senza che appaia l'acido propionico.

Isocianuro di isopropile ed isopropilcarbilammina, $C^{VI}H^{VII}Az = Az^{\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}C^{\prime\prime}\\(CH^{III}CH,CH^{III})^{\prime}\end{matrix}\right.$ — Si prepara col mezzo dell'iodure d'isopropile e del cianuro d'argento, il quale si ha il sale doppio $= C^{VI}H^{VII}Az\ CAzAg$, che poi si tratta col cianuro di potassio. Esso è dapprima mescolato col cianuro di butile, e nella sua quantità di carbilammina e perchè contenne a radicale l'isopropile.

È un liquido che bolle a 87° e non si solidifica a — 60°. Ha l'odore somigliante a quello degl'isocianuri precedenti, e la densità a 0° è di 0.7586. Si combina vivamente cogl'idracidi secchi, e forma dei sali cristallizzabili i quali sono decomposti dall'acqua. Coll'acido cloridrico acquoso soggiace a due gradi successivi d'idratazione, in quanto che dapprima fissa un atomo di acqua e dà nascimento all'isopropilformammide, $Az|H^{\prime},(CHO,C^{III}H^{VII})_{\prime\prime}$, indi ne fissa un secondo e ingenera il formiato d'isopropilammina, $(CH^{II}O^{II},Az|H^{\prime},C^{III}H^{VII})$.

Lasciandolo coll'acqua, coll'acido cloridrico o la potassa produce del formiato di potassa e dell'isopropilammina, senza che si formino acido acetico, acido propionico, acido butirrico ed ammoniaca.

Butilcarbilammina, $C^{II}H^{IX}Az \quad Az^{\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}C^{\prime\prime}\\C^{IV}H^{IX}\end{matrix}\right.$ — Si prepara prendendo 2 parti dell'iodure di butile che bolle tra 118 e 121° (vedi vol. III pag. 403), e 3 parti di cianuro d'argento, mescolandoli, scaldandoli a 130°. Sochè si mostra abbia assunto un colore giallo cinereo e sia fatto vischioso, procedi aggiungendovi acqua e cianuro di potassio. La butilcarbilammina sopranuota all'acqua, si separa, si secca e si rettifica.

È un liquido incoloro, di odore ripugnante, che bolle tra 114 e 117° ed ha la densità di 0.7833 a 0°. Sottoponendolo ad un freddo di — 66° non cristallizza, ma diventa opaco e pastoso. È quasi insolubile nell'acqua. Trattandolo coll'acqua e cogli acidi minerali reagisce con minore violenza che non facciano le carbilammine descritte di sopra. Può fissare, col mezzo del calore e degli acidi 2 molecole di acqua, convertendosi interamente in acido formico e butilammina, senza che si produca punto di acido valerianico.

Isocianuro di amile, $C^{XII}H^{XI}Az \quad Az^{\prime\prime\prime}\left\{\begin{matrix}C^{\prime\prime}\\C^{V}H^{XI}\end{matrix}\right.$ — Si prepara distillando una soluzione alcoolica di amilammina col cloroformio e la potassa. Si forma dell'isocianuro di amile il quale si purifica distillandolo, trattandolo coll'acido oxalico per separare l'amilammina non decomposta, separando l'isocianuro, seccandolo sulla potassa e rettificandolo.

Oppure si ottiene mettendo un composto chimico 2 molecole di cianuro d'argento con una molecola di iodure d'iodio e distillando a secco il composto ottenuto. Hofmann ottenne colla distillazione secca del composto, oltre al prodotto principale, varie sostanze secondarie; ma Gerhardt è d'avviso che la reazione sarebbe agevolata qualora si facesse bollire il detto composto con una soluzione concentrata di cianuro potassico, conforme al metodo da esso indicato.

È un liquido che bolle a 131° senza decomporsi, ed ha grado più basso del cianuro dello stesso radicale. Le reazioni degli acidi tendono a decomporlo non in modo che quasi ne avvenga una sostituzione, adoperando con l'acetone di 2 molecole d'acqua, si ottiene formiato ed un cianammonio. Tale trasformazione avviene in più tempi e si possono di composti intermedii i quali non furono peranco studiati.

Isocianuro di fenile $C^{12}H^5Az = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ (C^{12}H^5) \end{matrix} \right.$ — Si prepara distillando una mescolanza di cloroformio e di anilina con una soluzione alcoolica di potassa. Se ne ha un liquido di odore acre, il quale volatilizzato fornisce dapprima dell'etere e dell'acqua, indi un olio che contiene ancora molta anilina. Si tratta coll'acido cloridrico, e vaporizzando si separa in forma di un liquido bruno ed oleoso, il quale mescolato colla potassa e rectificato ha l'aspetto di un olio incoloro, verdognolo per trasmissione e di un bell'azzurro per riflessione, colore che non perde neppure quando si distilla in una corrente d'idrogeno. Non può essere distillato senza che si scomponga. Nel distillarlo in temperature si conserva per un certo tempo a 167°, indi si scalda rapidamente fino a 230°, per cui 167° può essere considerato come il suo punto di bollitura. Si combina con sostanze facilità con cianuri metallici, e specialmente col cianuro di argento, nel che differisce dal suo omologo il benzonitrile. Ne differisce ancora perchè trattato vuoto agente idratanti in ambiente di concentrazione, acido benzoico ed in ammoniaca, si adoppia in anilina ed in acido formico. In tale idroppiamento ingenera un corpo intermedio, resultante dalla fissazione di una sola molecola di acqua, e che è la fenilformamide o formanilide, della quale insieme si ha un altro prodotto secondario di non analogo con il rinvenirsi nella carne del benzonitrile. Tale prodotto possiede le qualità di una base e fu descritto da Hofmann col nome di metanil-difenil-diamina e può essere considerato siccome un composto di anilina e d'ammoniaca di fenile.

La sua genesi è rappresentata dalle equazioni seguenti:

$$\underbrace{2C^{12}H^5Az}_{\text{isocianuro di fenile}} + \underbrace{2HO}_{\text{acqua}} = \underbrace{CHO^2}_{\text{acido formico}} + \underbrace{C^{26}H^{10}Az^2}_{\text{metanil-difenil-diamina}}$$

Quando, dovendo una altra molecola d'acqua, ingenera la fenilformamide ed anilina

$$C^{12}H^5Az + HO \quad \underbrace{(CHO)(C^{12}H^5)H_2Az}_{\text{fenil-formamide}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{anilina}}$$

La fenilformamide poi con altra molecola d'acqua si risolve in acido formico ed in anilina

$$\underbrace{(CHO)(C^{12}H^5)H_2Az}_{\text{fenilformamide}} + HO \quad \underbrace{CHO\,OH}_{\text{acido formico}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{anilina}}$$

CIANIDRICO ACIDO, $C_2AzH = C_2H(Az)$ (cioè C_2Az) — Detto anche acido prussico e acido idrocianico. Berthollet, nella *Storia della chimica* congiunta che i chimici egiziani conoscevano questo corpo e se ne valevano come potente veleno per togliere di vita quegl'infelici che tradivano segreti dell'arte sacra fino contemporanei; i moderni non ne conobbero l'esistenza che dal 1789, allorquando fu scoperto da Scheele. Berthollet, Proust ed altri ne studiarono successivamente; e Gay-Lussac nel 1811 l'ottenne per la prima volta in stato puro. Non si forma per combinazione diretta del carbonio e dell'idrogeno, ma si ingenera dalla cianamide e dall'acido solfidrico in certi cianuri metallici e da quella degli acidi forte mangiatori ed organici in particolari cianuri semplici ed anche ne doppi. Si produce tuttavia nella distillazione delle sostanze animali e nella reazione dell'acido nitrico su certe materie organiche come ad esempio nella preparazione del nitrato di etile, nella macerazione dell'albumina, della fibrina e della caseina coll'acido solforico e il cromato di potassa o il permanganato di manganese, dall'azione del calore sul formiato di ammoniaca, dalla decomposizione di vari composti cianici e dai fulminati, dalla reazione dell'ammoniaca e del cloroformio principalmente con un poco di potassa, dalla decomposizione dell'amygdalina, dal carbone misto coll'azoto per opera della scintilla elettrica, dalla combustione della soluzione acquosa dell'idrocianammone (Tuloer).

Si rinvenne nel regno vegetale particolarmente allorquando si fanno macerare con acqua certe foglie, fiori e semi, come sarebbero le foglie del lauro ceraso e del ciliegio, le foglie di lauro, le foglie e i fiori del pesco, le mandorle del mandorlo amaro, del pesco, dell'albicocco, del ciliegio, del prugno e di alcune altre piante, il succo della radice del jatropha manihot. Le acque distillate che si ottengono dagli organi suddetti contengono dell'acido cianidrico, che molto dovrebbe per lo più da un principio immediato, loro appartenente, cioè l'amygdalina, la quale si duplica in contatto dell'acqua e di un fermento speciale, come può vedersi in AMIGDALINA.

Preparazione. — Gay-Lussac lo ottenne pure mettendo in palloncino di vetro una mescolanza di cianuro di mercurio e di acido cloridrico, e facendo passare

i vapori per una lunga canna con entro nella prima metà di pezzetti di marmo ad assorbire l'acido cloridrico trasportato e con pezzetti di cloruro di calcio nella seconda metà ad assorbire il vapor d'acqua condensò l'acido cianidrico in recipiente immerso in una miscelanza frigorifera. Così operando si ottiene $^1/_4$ del prodotto per la formazione nel palloncino di un composto di acido cianidrico e cloruro di mercurio che non si risolve che a temperatura elevata, ma Bussy e Berguat modificarono il processo in modo da assicurare fino al 95 per 100 dell'acido cianidrico calcolato secondo la teoria con aggiungere una certa quantità di cloruro d'ammonio alla miscelanza di cianuro di mercurio e di acido cloridrico.

Vauquelin lo preparò pure puro iniziando di una corrente di acido solfidrico ben secco, che condusse entro una canna piena di cianuro di mercurio disseccato con una certa quantità di carbonato di piombo all'estremo per assorbire l'eccedente del gas solfidrico, e secondo dalla reazione allorchè il carbonato di piombo cominciò ad annerire. La canna contenente il cianuro di mercurio era coperta di sabbia scaldata da 30 a 40° e il gas acido cianidrico era condensato in un collettore immerso nel ghiaccio pesto.

Trautwein lo preparò distillando 15 parti di ferrocianuro di potassio con 9 parti di acido solforico monidrato e 8 parti di acqua, finchè tuttavia passate 4 a 5 parti di prodotto che raccolse in recipiente circondato di ghiaccio e sale. Al prodotto, trovato in ritorto pallonaccio ed immerso in miscelanza frigorifera, fu aggiunto a poco a poco del cloruro di calcio polverizzato, finchè il detto cloruro rimase per l'alcune porzioni in stato polverulento. Si formarono pertanto due strati il superiore di acido cianidrico liquido ed anidro che poi si lasciò sullo strato sottoposto della stessa cloruro e si trovò con abbondante apparato e grande precauzione, per essere velenosissimo il vapore cianidrico, ovvero si distillò a bagno caldo in bagno marino congiungendo il collettore ad un tubo bagnato immerso in miscelanza frigorifera. Dagl'inglesi ottenuto e nelle dette proporzioni Trautwein ricavò $^2/_3$ parti di prodotto anidro.

E qui avvertiamo ora e per sempre che in tutto il numero di preparazioni l'acido cianidrico occorrono speciali diligenze affine di non respirarne il vapore, ed in ispecie quando si ebbe ad ottenerlo concentrato, dacchè si va a gran pericolo di esserne avvelenati.

Wanklyn insegnò a prepararlo fondendo in crogiuolo coperto 8 parti di ferrocianuro di potassio 3 parti di tartaro bruciato e 1 parte di limatura, digerendo la materia fusa con 6 volte il peso di acqua in recipiente che si chiude, decantando dal sedimento il liquido chiaro in storta tubulata, congiunta con tubo di vetro, parte ammoniacale, parte piegato ad U, e questo immerso nell'acqua fredda, e poco di cloruro di calcio, meno il tubo da cui entra il vapore, nel quale si collocano minime piccole pezzetti della materia fusa già menzionata. Il secondo braccio del tubo piegato ad U è ricurvo e con campanella immersa nel ghiaccio ed in miscelanza frigorifera (1). Per il parti della materia fusa che si digerisce nell'acqua si prende 1 p. di acido solforico monidrato diluito con 1 p. di acqua a freddo, e si versa a poco a poco nella storta per la tubulatura nel cadere dell'acido il liquido comincia a bollire spontaneamente, onde fa d'uopo che si aggiunga con precauzione la minima parte dell'acido cianidrico diluito senza uopo di scaldamento. In ultimo, versata tutta l'acido solforico e cessata la bollitura, si compie la distillazione applicando un bicchiere caldo a mantenerlo in moderata ebollizione, mentre la parte del tubo della canna piegata ad U, che contiene il cloruro di calcio si intupidisce con acqua a 30 o 35° per rendere volatile l'acido cianidrico che vi è condensato. Siccome poi il cloruro di calcio talvolta si estrinsica quando il vapor d'acqua abbonda di troppo raccomandasi 1° che il collo della storta sia inclinato ad angolo di 45°, affinchè non vi si condensino gocciole di acqua, 2° che tra la storta ed il tubo ad U sia interposto un piccolo recipiente contenente un poco di cloruro di calcio o di cloruro di potassio immerso nell'acqua a 30°, mentre il tubo ad U è circondato di miscelanza frigorifera. Wanklyn, a cui si deve questo processo, ottenne l'acido cianidrico anidro nel condensatore in forma di massa cristallina.

Liebimann preparò l'acido cianidrico con un metodo speciale che è importante considerandone la formazione, poichè l'ebbe facendo passare del gas ammoniaco secco entro canna di vetro piena di pezzetti di carbone e scaldata a rovente. Tra il gas ammoniaco e il carbone succede tale reazione, che una molecola del gas perdendo idrogeno si trasforma in acido cianidrico e questo si combina con altra ammoniaca, formando cianuro d'ammonio, il quale, fatto gorgogliare in vapore con è, entra bottiglia di lavacro contenente dell'acido solforico diluito e scaldato a 50° sopravvi del solfato d'ammoniaca e sviluppa dell'acido cianidrico.

Miller preparò l'acido prussico puro e anidro valendosi di quella soluzione diluita, dapprima usata per distillazione frazionata in alambicco con serpentino refrigerante di continuo dell'acqua a + 11° circa e rac-

(1) Altri in cambio del tubo formato in due maniere, cioè la prima parte con laterale orizzontale e la seconda piegata ad U si valgono di un matraccetto posto di cloruro di calcio in pezzetti, di un tubo ad U pieno pure di cloruro e che dovrà capo in un recipiente immerso in sale e ghiaccio ed in cui si condensa l'acido cianidrico. Il matraccetto ed il tubo ad U sono in bagno di acqua a 30°, la storta è inclinata a refluasso.

cogliendo il primo terzo delle stillate. Questo lo ridistilla tenendo un termometro nell'ambulice, e allorchè il liquido era bollente, lo conserva per pochi minuti a 100°. Dopo due o tre distillazioni successive e frazionate, lo rettifica un'ultima volta, andirizzandone i vapori in due bottiglie tubulate, nelle quali mette, peso di cloruro di calcio, e con un canello nella seconda, facendo capo ad un collettore immerso in un misto di ghiaccio e sale. Il cloruro di calcio deve essere in peso triplo di quello dell'acido rettificato e concentrato. Nell'ultima distillazione si cessa allorquando il termometro del recipiente distillatore segna da 70 ad 80°.

L'acido cianidrico raccolto nel collettore è perfettamente anidro, per verificare se è tale se ne versa un saggio in bottigliette in cui si introduce un poco di solfato di rame ben disseccato. Se contiene dell'acqua, il sale di rame agitando diviene azzurrognolo; se anidro, il sale di rame col tempo diventa verde.

Per avere l'acido cianidrico liquido, senza di uopo di distillare, Clarke si valse di una soluzione di 9 parti di acido tartarico, sciolte in 60 parti d'acqua, cui aggiunse 4 gr. di cianuro di potassio in bottiglia che dev'essere sempre piena e si chiude con un buon turacciolo. Agitando si precipita dal bitartarato di potassa, da cui si decanta il liquido sovrastante, che è una soluzione acquosa d'acido cianidrico con alcune tracce solitarie di bitartarato disciolto. La soluzione cianidrica contiene 3,6 per 100 di acido cianidrico.

Everitt si valse allo stesso effetto del cianuro d'argento e dell'acido cloridrico. Prese 200 parti del cianuro e 240 di acido cloridrico del peso specifico di 1,129, che introdusse in bottiglia e chiusa bene, sbattè più volte fino a che tutto il cianuro d'argento rimanesse decomposto. Il liquido sovrappreso è una soluzione di acido cianidrico, che talvolta contiene qualche traccia d'acido cloridrico, la quale tuttavolta si può evitare se adoprasi il cianuro di argento in eccedenza.

Thompson aveva consigliato per lo stesso scopo di decomporre il cianuro di piombo puro con una proporzione equivalente di acido solforico diluito, se non che, come notava Souberan, il risultato non è ben certo per la difficoltà che si abbia perfettamente secco il cianuro di piombo, e quindi la non sicurezza di averne una quantità determinata, allorchè se ne fa il peso.

Proust e Vauquelin avevano pure suggerito di sciogliere 7 parti di cianuro di mercurio in 8 d'acqua, di gorgogliarvi di acido solfidrico a saturazione, separare il liquido dal solfuro di mercurio, agitare con carbonato di piombo per togliere l'eccedenza del gas solfidrico, e filtrare in imbuto coperchiato, evitando così la dispersione di acido cianidrico, ma così facendo si corre rischio di averlo inquinato i prodotti con acido solfocianidrico e con ossido di piombo disciolto.

Si prepara anche l'acido cianidrico acquoso per via di distillazione, adoperandovi comunemente il ferrocianuro di potassio e l'acido solforico diluito. In questo caso la sola metà del cianogeno contenuto nel ferrocianuro si svolge in istato di acido cianidrico, dacchè l'altra metà rimane in un nuovo composto ferrocianico che è il ferrocianuro doppio di potassio e di ferro. Dall'equazione seguente apparisce come succede la reazione:

$$\underbrace{2[(FeCy^6)^{IV},K^4]}_{\text{ferrocianuro di potassio}} + \underbrace{3(SO^4,H^2)}_{\text{acido solforico}} = \underbrace{6CyH}_{\text{acido cianidrico}} + \underbrace{3(SO^4,K^2)}_{\text{solfato di potassa}} + \underbrace{(FeCy^6,{}^{IV}K^2,Fe^{II}}_{\text{ferrocianuro doppio di potassio e di ferro.}}$$

Altri processi per preparare l'acido cianidrico acquoso per via di distillazione sono piuttosto in uso nelle farmacie che nei laboratori di chimica, onde ci riserviamo di descriverli in luogo opportuno (vedi CIANURI e CIANIDRICO ACIDO, *farm.*).

Proprietà. — L'acido cianidrico anidro a temperatura ordinaria è un liquido incoloro, del peso specifico di 0,7058 a +7°, e di 0,6969 a +18° stando alle osservazioni di Gay-Lussac. Diviene solido a −15°, ed è in cristalli che hanno la forma delle barbe di penna. Bolle a 26°,5, la densità del suo vapore fu trovata, secondo l'esperienza, di 0,947 quando si riferisce all'aria, e di 13,98 quando si riferisce all'idrogeno (Gay-Lussac), sarebbe, secondo i dati teorici, di 0,9342 rispetto a la densità dell'aria, e di 13,50 rispetto a que la dell'idrogeno.

L'acido cianidrico gazoso ed in soluzione possiede un odore speciale soffocante che somiglia a quello delle mandorle amare, ha reazione debolmente acida sulla carta azzurra di tornasole. Quando è liquido ed anidro vaporizza all'aria con tale rapidità da produrre un freddo bastevole per ridurne la parte non volatilizzata al grado da congelare, e però da cristallizzare. Il suo vapore, l'acido anidro e liquido, e similmente la soluzione concentratissima possono accendersi in contatto di un corpo ignito, ed ardere di fiamma bianca che pende al viola.

Decomponendo i vapori entro canna rovente, si decompone con isviluppamento di azoto in piccola quantità, d'idrogeno libero, di cianogeno e possiamo di carbone. Misto col gas idrogeno, e scoccandovi attraverso la scintilla elettrica, dà nascimento ad acetilene ed azoto; per l'azione della corrente voltaica si scompone debolmente, con tenuissima separazione di carbone. Se si associ con gas ossigeno e si lascia scoccare la scintilla, ne succede uno scoppio gagliardo; per la

combinazione completa 2 volumi di gas cianidrico hanno capo di 2 ', volume di ossigeno e dopo la scoppio se ne ritraggono 2 volumi di anidride carbonica ed 1 volume di azoto, ne conseguo che occorrendo 2 vol. di ossigeno per 1 atomo di carbonio, l'altro ', volume si sarà combinato coll'ossigeno (1 atomo), onde se ne può dedurre la composizione in CAzH.

È solubilissimo nell'acqua, d'onde se ne ha l'acido cianidrico liquido ed acquoso. Allungando o la soluzione con dose quantità dell'acido anidro in ugual peso di acqua, si osserva una perdita di 25 —, nella forma elastica del vapore contemporaneamente avviene un abbassamento della temperatura il quale è il suo massimo per la detta proporzione che corrisponde a 3 molecole di acqua — 24 ed a 1 dell'acido — 54. A priori avrebbesi dovuto supporre che si avesse produzione di calore dovendo pure che si formi una vera combinazione ma ciò che torna più curioso, come notarono Dumas e Dugnot, si ha per sono una contrazione di volume protesta che una dilatazione, contrazione la quale aumenta 2 mol. di vol per 3 mol. di H^2O corrisponde ad un restringimento di 6 centesimi del volume complessivo e tenuto dai due liquidi mescolati.

Dumas e Dugnot, volendo pure riconoscere se lo strano fenomeno non derivi da un mutamento di stato molecolare, sommarono quale l'indice di rifrazione dell'acido cianidrico anidro a 17° e per la stessa D lo trovarono = 1,263 contemporaneamente determinarono il detto indice per varie mescolanze dell'acido e di acqua. Ridotto non vero esse che gli indici trovati di rifrazione per tali mescolanze corrispondono precisamente con quelli che si possono dedurre dalla media fra l'indice dell'acqua e quello dell'acido cianidrico, e quantunque che non avvenga alcun mutamento molecolare, e che l'abbassamento della temperatura derivi da un fenomeno di diffusione. Ma Naquet fino subito in proposito che nulla si deve dedurre per la cianidrina degli indici di rifrazione avendo dimostrato il Landolt che quelli delle combinazioni non differiscono che di pochissimo da quelli delle miscelanze aventi una composizione uguale.

L'acido cianidrico è anche solubile nel alcool.

La luce lo decompone prontamente, specialmente allorchè è in soluzione concentrata e si decompone con più lentezza anche nelle oscure. Tassarolli allorchè ne diluito nell'acqua e mescolato con una piccolissima proporzione di un altro acido, si conserva più a lungo. Ne ciò si spiega come quello delle formiche, quale nel contenere tracce di acido solforico dure lungo tempo, quando sia in vaso ben tappato e ripieno di carta nera, e tenuto in luogo freddo. Dumas e Dugnot osservarono che, allorquando comparsi nel liquido in contatto della luce contenuto nella decomposizione cianido nell'acqua, i prodotti della sua decomposizione si trovano immersi ed una materia bruna.

Nella opera di chimica è affermato che quando è puro e scompagno anche può lentamente, a lungo andare contraddice a Gauthier affermando che in stato di assoluta purezza è di perfetta stabilità.

Mann studiò sperimentalmente le varie condizioni in cui avviene la decomposizione spontanea dell'acido cianidrico. Quando si espone in cannelle con acido e si chiude a lampada senza che si rimanga del aria, formasi un corpo nero, come proveniente in contatto dell'aria esterna e dell'ossigeno, è onde apparisce che lo sdoppiamento si fa senza aiuto d'ossigeno.

Se all'acido anidro furono aggiunti 2 volumi di acqua, si mescolarono e trasformarono per intero in una massa nera e solida, senza che l'acqua mostri l'andamento del fenomeno. I prodotti idratati hanno il nerore e la durezza di quelli che derivano dall'acido anidro. Con 4 volumi di acqua ed 1 di acido cianidrico i prodotti neri appaiono più tardi e di solubilizzazione più lenta ed incomposta, con una copia maggiore di acqua la loro formazione tarda per varii giorni ed anche per varie settimane. Diluendo fino a che l'acqua contenga solo ' ,— dell'acido, la decomposizione cessa e l'acido si conserva inalterato.

Circa all'influenza conservatrice di un acido estraneo verso l'acido cianidrico. Mann verificò che ne basta una parcella infinitesima, sia di acido minerale od organico, per impedire qualsiasi alterazione. Le materie facili ad acidificarsi pel contatto dell'aria producono un effetto analogo, laonde basta una goccia di alcale od alcoolato a colorazione dell'acido prussico concentrato, ed un pezzetto di fosforo bianco per mantenere fluido e limpido l'acido prussico anidro.

Volendo il Mann riconoscere da che derivi la potenza conservatrice degli acidi e delle materie suddetti, indagò da che potesse essere originata la pronta decomposizione dell'acido cianidrico, la quale vide provenire dalla cariosa e dalla formazione dell'ammoniaca. E difatti gli bastarono poche bolle di gas ammoniaco per ottenere la trasformazione completa, in prodotti neri, di 200 gr. d'acido cianidrico anidro nello spazio di 2 o 3 giorni. Quando l'acido poi è diluito con acqua, l'ammoniaca agisce ancora ma più lentamente e non occorre più esposta. Ragionò essendo l'azione delle sostanze alcaline sull'acido cianidrico. La calce stessa coll'acido anidro non produce decomposizione, ma il idrato la fa colorare prontamente di nero. La stessa cosa accadrà per la barite anidra e la barite idratata. Introdotta del potassio nell'acido anidro, si sviluppa dell'idrogeno e si formò un residuo bianco, ma basta che si mescolino l'aria umida perchè si colori rapidamente di durughino e l'anido si trasformi in bruno.

Il prof. Campani ebbe occasione di verificare che

l'acido cianidrico acquoso (quello per uso medico) preparato col metodo di Pessina (vedi CIANURI e CIANIDRICO ACIDO, *farm.*) può decomporsi in due maniere, e per maniera subita e violenta, e per modo lento e lento. L'acido chiuso in bottiglie di vetro, non piene, e tappe smerigliate, e tenute in luogo oscuro, col tempo si andò scomponendo, agitandolo e scorse alcune ore dopo lo scuotimento, si scompone con forza gagliarda rompendo la bocca, sebbene robusta, ed una forte cannetta di legno in cui stava contenuto. In altro caso parve che la scomposizione accadesse qualche giorno dopo lo sbattimento. Sui pezzi di vetro della bocca frantumata riscontrò una materia bruna, solubile in giallo d'oro nell'acqua, e diversa dall'acido azulmico. Nella scomposizione lenta e senza scoppio che avviene con altr'acido cianidrico preparato col processo indicato, trovò l'urea fra i prodotti che ne risultarono, ma non vi scoperse nè formiato, nè ossalato, nè carbonato di ammoniaca.

È il veleno più potente e più rapido che si conosca, bastando di respirarne lentamente i vapori per soffrirne nell'atto stesso un grave male di capo, e talvolta dei gagliardi strangolamenti al petto, con istordimento e nausea. Alcune goccie versate sull'occhio di un cane uccisero i pazienti in 20 secondi circa, 5 centigr. presi in una volta ammazzano l'uomo. Si vide talvolta avere l'effetto con dose anche minore, mentre altre volte con proporzione maggiore, da 7 a 10 centigr., diede tempo di salvare l'attossicato.

Non si conosce il vero contravveleno dell'acido cianidrico. Furono proposti l'ammoniaca ed il cloro le cui inalazioni producono effettivamente un sollievo, non tanto perchè ne distruggano la forza venefica, quanto per l'eccitamento che inducono nel sistema nervoso.

Il cloro secco, introdotto in recipiente che contiene dell'acido cianidrico anidro e che si chiude, per la esposizione al sole, reagisce ingenerando dell'acido cloridrico e del cloruro di cianogeno solido. Se vi ha vapore acqueo, il cloruro di cianogeno si forma in tenue proporzione, e ne nascono altri prodotti, cioè cloruro d'ammonio, ossido di carbonio ed anidride carbonica. Se poi il gas cloro si faccia gorgogliare in una soluzione diluita dell'acido, se ne ha cianidrato di cloruro di cianogeno, se in una mescolanza di alcole e di soluzione concentrata di acido cianidrico si svolge gas acido carbonico e si forma un composto cristallino $C^2H^4AzClO^2$ il quale è lentamente solubile nell'acqua fredda e nell'ammoniaca, e quasi di più nell'acqua bollente, con facilità nell'alcole e nell'etere. Tale composto si ingenera eziandio quando si fa gorgogliare del cloro in una soluzione alcalina di cianuro di mercurio.

Il *bromo* decompone l'acido acquoso con formazione di bromuro di cianogeno, l'iodio non decompone l'acido cianidrico in vapore, ma coll'acido acquoso produce dell'acido iodidrico e del cianogeno libero.

L'idrogeno in istato nascente trasforma l'acido cianidrico in metilammina (Mendius) secondo l'equazione

$$\underbrace{CAzH}_{\text{ac. cianidrico}} + \underbrace{2H^2}_{\text{idrog.}} = \underbrace{CH^3,H^2Az}_{\text{metilammina.}}$$

Una mescolanza di vapore cianidrico e di idrogeno fatta passare su biossido di manganese rimane assorbita completamente.

Gli acidi gagliardi idroppano l'acido cianidrico in ammoniaca ed acido formico (Pelouze), per cui una mescolanza a volumi eguali di acido cianidrico e di acido cloridrico fumante si converte in una massa cristallina di acido formico e di sale ammoniaco. Se l'acido cloridrico è concentrato e liquido produce la stessa decomposizione in pochi minuti, anche a freddo, e meglio con blando calore. La stessa fa l'acido solforico alquanto diluito, il quale, se è acidulato di troppo, riduce l'acido cianidrico in acido formico, acqua ed ossido di carbonio. Allorquando l'acido cloridrico è gassoso, e l'acido cianidrico è anidro, succede una combinazione diretta, d'onde si hanno cristalli aventi la formola C_2H_2ClH. Gli acidi bromidrico e iodidrico si uniscono in modo somigliante al cianidrico e producono $2C_2H_2$, $3BrH$ e C_2H_2IH.

Spingendo in vapore l'acido cianidrico sul potassio lentamente scaldato, succede sviluppo d'idrogeno e formazione di cianuro potassico, il metallo alcalino diviene candente nel vapore di acido cianidrico. Gli alcali lo assorbono con formazione di cianuri alcalini, senza che se ne neutralizzino completamente l'odore, operando il calore dell'ebollizione lo decompongono come fanno gli acidi, cioè lo trasformano in ammoniaca ed acido formico, che rimane in istato di formiato alcalino. Tale reazione si spiega facilmente, qualora si rifletta che l'acido cianidrico si può considerare come formiato di ammoniaca da cui siano stati sottratti 2 atomi di acqua:

$$\underbrace{CHO,AzH^4O}_{\text{formiato ammoniaco}} - \underbrace{2H^2O}_{\text{acqua}} = \underbrace{CAzH}_{\text{ac. cianidrico.}}$$

CIANIDRICO ACIDO E CLORURI METALLICI (*chim. gen.*) — L'acido cianidrico può associarsi direttamente ed integralmente con parecchi cloruri metallici, formando dei composti cristallini e polverulenti, e la combinazione suole effettuarsi con forza.

Cianidrato di pentacloruro di antimonio,
$SbCl^5,2CyH$

Allorquando si fa passare una corrente di vapore di acido cianidrico anidro sul pentacloruro d'antimonio scaldato a 30°, si forma un composto in prismi lunghi e definiti, volatile fra 70 e 100°, e nel tempo stesso avviene una decomposizione parziale, quando

anche se operi in atmosfera di anidride carbonica. È un composto deliquescente che non fumeggia all'aria, che assorbe il gas ammoniaco e si converte in una massa di colore rosso-bruno. Trattandolo con acqua ne precipita acido antimonico.

La combinazione si effettua eziandio, e gagliardamente, mescolando l'acido cianidrico bagnato col percloruro di antimonio liquido.

Cianidrato di pericloruro di stagno, $SnCl^4 2CeH$ — Al tetracloruro di stagno si unisce acido cianidrico anidro senza aumento di temperatura sensibile (probabilmente per la rapida evaporazione di una parte dell'acido cianidrico) e se ne ha un composto solido e cristallino. Se l'acido cianidrico è condotto in eccesso gassoso entro canne in cui sia del pericloruro di stagno, il detto composto si forma in cristalli fini i quali sono sensibili a rifrangono fortemente la luce, sono isomorfi col composto di stagno corrispondente, volatilizzano in una corrente d'aria secca quasi così facilmente come lo stesso acido cianidrico anidro, e diventano limpidi ed opachi. Fumeggiano nell'aria umida con decomposizione e sviluppando dell'acido cianidrico, assorbono il gas ammoniaco, formando una materia bianca che può essere sublimata, in contatto dell'acqua si decompongono con imprigionamento di calore. Allorchè si decidono le reazioni nei composti dell'acido cianidrico con cloruri metallici, non potè neutralizzare la combinazione col cloruro di stagno per la sua grande volatilità, ma se determina la composizione dall'isomorfismo col composto corrispondente di titano.

Cianidrato di sesquicloruro di ferro, $Fe^2Cl^6, 3CeH$ — Allorquando si versa dell'acido cianidrico anidro nel percloruro di ferro sublimato, avviene combinazione con rumoreggiamento, ed il prodotto si scioglie in rosso bruno nell'eccedenza dell'acido. A breve di qualche tempo la soluzione si rapprende in una massa rosso-bruna e cristallina, d'onde si rapprende l'acido eccedente, esponendola nel vuoto a 30°. È in pagliuole splendenti, rosso bruno, che cadono in deliquescenza all'aria svolgendo dell'acido cianidrico, si fondono a 100° perdendo dell'acido e sono immediatamente decomposte dall'acqua, assorbono il gas ammoniaco con imprigionamento di calore, formando una polvere di un nero verdognolo che si scioglie nell'acqua con precipitazione di azzurro di Prussia, e che scaldata si decompone in sale ammoniaco ferruginoso, in acido cianidrico ed in protocloruro di ferro.

Cianidrato di tetracloruro di titanio, $TiCl^4 2CeH$ — Versando dell'acido cianidrico anidro nel tetracloruro di titanio, si ha reazione immediata con sviluppo di calore, ebollizione e formazione di una materia gialla e polverosa. Torna meglio, per evitare il sovverchio innalzamento di temperatura, di operare con liquidi raffreddati a 0°, ovvero di far giungere una corrente di acido cianidrico gassoso sul cloruro di titano entro storta. Allorchè la saturazione sia compiuta si scalda a bagno-maria per espellere l'eccedenza dell'acido, e poi si fa sublimare la materia. È un composto volatilissimo che si sublima al disotto di 110° condensandosi in cristalli bianchi di un giallo cedrino, e i cui vapori, condotti in canna scaldata appena al rosso, si decompongono con formazione di azoturo di titano di un colore di rame. Fumeggia lievemente all'aria, e si imbranca in breve, svolge un forte odore di acido cianidrico, e si converte in una massa vischiosa e liquida. Trattato con acqua si discioglie con innalzamento di temperatura in un liquido limpido, se la quantità di acqua fosse piccola si svolgerebbe dell'acido cianidrico gassoso, mentre si va discioglendo. Non è alterato allorchè si lascia sublimare in atmosfera di cloro gassoso.

CIANIDRICO ACIDO ED ALDEIDE e CIANIDRATO DI ALDEIDE (C^4H^3NO) (chim. gen.) — Maxwell, Simpson e Gauthier ottennero questa combinazione mescolando una molecola d'aldeide ben secca con una molecola di acido cianidrico anidro. I due liquidi si discolgono insieme senza reazione immediata, neppure quando si scalda a 100°, ma lasciando la mescolanza a se per 8 o 10 giorni la loro unione si compie. Il liquido rimane trasparente e incoloro e distillandolo bolle tra 174 e 185°, il punto di ebollizione costante è fra 182 e 184°. Mescolando rettificare, avvenne dissociazione parziale dei due componenti; ma rimescolandoli e lasciandoli a sè per alcuni giorni, tornano a ricombinarsi.

Qualora si volessero mescolare in proporzioni diverse l'acido cianidrico e l'aldeide, non si verrebbe ad ottenere che il composto menzionato.

Il cianidrato d'aldeide è un liquido incoloro, oleoso, di un odore tra l'aldeide e l'acido cianidrico, di sapore amaro ed acre, che si addensa e sviluppa a — 21° senza cristallizzare. Scaldandolo a 150° non si dissocia che poco, ma a 180° la dissociazione è grande, per cui fa d'uopo distillarlo rapidamente, affine di distruggerlo il meno possibile. Si scioglie copiosamente nell'acqua.

Colla potassa dà origine a cianuro di potassio, resina d'aldeide ed ammoniaca. Tenuto a — 10° assorbe del gas ammoniaco in gran copia, rischiarendo in cannello il composto e scaldandolo in bagno a 100°, poscia rettificato nel vuoto si dissopra dell'acido anidrico, fornisce un corpo sciropposo giallognolo di sapore amaro, poco odoroso, alcalino, solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, che forma coll'acido cloridrico un cloridrato cristallizzato, ma la cui composizione non è ben definita.

L'acido cloridrico in soluzione acquosa e concentrata, a temperatura poco al disotto di 0°, non reagisce sul cianidrato d'aldeide, ma lasciando che la mescolanza si acidi, a poco a poco si forma una cristalliz-

zione abbondante, d'onde si può estrarre dell'acido lattico con formazione di sale ammoniaco.

La reazione della potassa e dell'acido cianidrico dimostrano che il cianidrato di aldeide è isomero e non identico colla monocianidrina del glicol, la sua decomposizione in acido lattico e cloruro ammonico, e la facilità di dissociarsi in acido cianidrico ed aldeide comune, danno prova che la combinazione dell'acido cianidrico e dell'aldeide non contiene nè aldeide nè paraldeide, nè altro polimero dell'aldeide.

CIANIDRICO ACIDO ED ALTRI IDRACIDI (*chim. gen.*). — Gauthier studiò le combinazioni dell'acido cianidrico cogl'idracidi del cloro, del bromo e dell'iodio e ne ottenne dei composti definiti che verranno qui descrivendo.

Cloridrato d'acido cianidrico,

$$CAzH,ClH = \left.\begin{matrix}(CH)'''\\ H\end{matrix}\right\}Az,Cl.$$

Per preparare questa combinazione si satura di gas cloridrico secco operando in mescolanza frigorifera a −10°) l'acido cianidrico anidro e liquido. A tale temperatura i due corpi si trovano in soluzione, ma senza essere combinati. Si versa il liquido in cannella robusta di vetro, che si chiude a lampada e si scalda fra 35 e 40°. A un dato punto avviene una reazione gagliarda, dopo che il liquido raffreddandosi depone cristalli del cloridrato formatosi. Si deve ripetere più volte l'operazione per trasformare in cloridrato quasi tutto l'acido cianidrico. Dopo ottenuto, si deve scaldare per qualche tempo tra 40 e 50°, entro lo stesso recipiente in cui fu prodotto, indi si polverizza e si espone per qualche minuto nel vuoto sfilato di averla perfettamente secca. È un corpo bianco, cristallino, incoloro, di sapore salino e acido, che tenuto nel vuoto secco si dissocia a poco a poco e si liquefà a termine di alcuni giorni. È grandemente igrometrico all'aria, stando nella quale si dissocia con rapidità.

È insolubile nell'etere, ma si scioglie nell'acqua, nell'alcole anidro e nell'acido acetico cristallizzabile, alterandosi con prontezza in ciascuno dei detti solventi. Nella soluzione acquosa si trasforma in acido formico ed in sale ammoniaco, fissando 2 molecole di acqua, in quella dell'alcole assoluto, tenuta a 30°, ingenera il cloruro di una nuova base CH^4Az^2Cl. Nell'acetica si svolge acido cloridrico e si forma probabilmente un acetato d'acido cianidrico, il quale si scompone tra 160 e 230° con formazione di formammide e di acetammide.

Il cloro ed il bromo agiscono per sostituzione sul cloridrato di acido cianidrico, l'ammoniaca lo trasforma in cloridrato e cianidrato della stessa.

Col cloruro di platino forma un precipitato cristallino, insolubile nell'alcole, ma che non fu mai ottenuto privo di cloroplatinato di ammoniaca.

Bromidrato di acido cianidrico, $2CAzH,3BrH$ — Per prepararlo si dirige una corrente di gas bromidrico secco, e privo di bromo, nell'acido cianidrico liquido e anidro, mantenuto in un mezzo refrigerante. Il liquido si fa spesso, e si trasforma, a termine di un certo tempo, in una massa solida leggerissima, che si espone indi nel vuoto, acciò abbandoni quella parte di uno dei due acidi che contenesse in eccedenza. Gauthier gli assegnò la formola indicata di sopra, Gal pretende che risulti di atomi uguali di acido cianidrico e di bromidrico C_2H,BrH.

Iodidrato di acido cianidrico, $CAzH,IH$ — Si forma in palloni pieni di acido iodidrico secco in cui si guida un affluxo di acido cianidrico anidro, ovvero in recipiente con acido cianidrico freddato a 0°, facendovi arrivare dal gas iodidrico. Se ne ha un precipitato bianco, che si lava coll'etere anidro, si secca nel vuoto, e si scioglie nell'alcole assoluto, indi si svapora nel vuoto secco, perchè il composto cristallizzi.

È un corpo solido, od in polvere bianca che ingrigisce all'aria, od in aghetti trasparenti, igrometricissimi, solubili nell'acqua e nell'alcole con subita alterazione. È infusibile, scaldato a 200° circa, scoppia con sviluppo d'iodio e posatura di carbone. Il cianogeno vi è occulto, trattandone colla potassa la soluzione nell'alcole assoluto, non avviene sviluppo d'ammoniaca nè formazione di cianuro, ma s'ingenera iodoro di potassio ed un corpo di grandissima instabilità, della formola $Az\left\{\begin{matrix}CH\\ H\\ HO\end{matrix}\right.$ Quanto all'iodidrato di acido cianidrico, Gauthier gli attribuisce la formola $Az\left\{\begin{matrix}CH'''\\ H\\ I\end{matrix}\right.$

Base derivante dal cloridrato di acido cianidrico. — L'alcole assoluto sul composto di acido cianidrico e cloridrico dà origine a formato di etile e ad una base fissa, che rimane in istato di cloridrato dal liquido alcalico posto a svaporare. Non può essere fatta libera col mezzo della potassa, perchè si scompone.

Il cloridrato della nuova base è un corpo incoloro, cristallino, solubilissimo nell'acqua, igrometricissimo, solubile nell'alcole assoluto, fusibile ad 81°, e che per fusioni replicate si altera e diventa vischioso. Tenuto molto tempo a 100°, si scompone con residuo di cloruro ammonico.

Ha per formola CH^5Az^2O, scaldato con precauzione si adoppia in acido cianidrico e cloruro ammonico, ed è perciò corrispondente ad isomero col cianidrato di cloruro ammonico.

La soluzione fresca è neutra; stando all'aria si solidifica.

Forma dei sali per doppia decomposizione coi sali

d'argento, che sono delliquescentissimi di cristallizzazione della benzina e decomponibili dal calore.

Il cianidrato di questa base, per avviso del Gauthier che la scoperse, sarebbe il primo termine di una serie omologa, di cui si conosce altro termine, il cianidrato di metamarina di Borscher.

$C^{10}H^{7}AzO$ — cianidrato della base di Borscher

$C^{10}H^{8}AzO$ — cianidrato della base di Gauthier

Il cianidrato della base di Gauthier forma col bicloruro di platino un cloroplatinato arancio cristallizzabile, solubile nell'acqua, meno nell'alcool e nullo nell'etere e etere.

CIANIDRICO ACIDO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA). — L'acido cianidrico quando è in soluzione non troppo diluita e solo o unito con qualche altra sostanza diversa si scopre all'istante per l'odore che gli è speciale; nondimeno, siccome questo contrassegno non potrebbe bastare in premenza a riconoscerlo per mezzo di operazioni rigorose, le quali vorremo indicando qui appresso.

1° Se prendi il liquido in cui si contiene e si sospetta che sia contaminato, gli si aggiunge qualche goccia di potassa caustica, indi alcune goccie di una soluzione di solfato ferroso, lasciato all'aria acetosa, ma trasformato in solfato ferroso e ferrico, indi si scalda lievemente per agevolare la reazione. Si forma per tal modo del ferrocianuro di potassio. Vi si stilla qualche goccia di acido cloridrico per neutralizzare l'alcali e sciogliere i sali di ferro precipitati. Se non vi era acido cianidrico, si ravvisa un liquido limpido e di un giallo verdognolo; se ve ne era, rimane un precipitato di azzurro di Prussia, oppure, in caso di tenue quantità di acido cianidrico, il liquido dapprima apparisce chiaro ed azzurro, e col tempo depone dei fiocchi di un azzurro cupo.

2° Alla soluzione dell'acido cianidrico si aggiungono alcune goccie di persolfuro d'ammonio e si scalda a secco o a bagno marie. L'acido cianidrico reagendo sul solfuro ingenera del sulfocianidrato di ammoniaca. Il quale, decomposto in qualche goccia di acqua e saggiato col sesquicloruro di ferro, pigliò un colore rosso di sangue più o meno intenso, secondo la quantità dell'acido cianidrico. Taylor assicura che col metodo indicato si può scoprire indagar 0.012 di acido cianidrico anche diluito in molto liquido; mentre colla reazione descritta precedentemente non se ne scopre che indagar 0.034.

Altra contrapruova del solfocianuro formatosi può aversi con aggiungervi un sale di rame e dell'acido solforoso, poichè in tal caso si forma un precipitato bianco di solfocianuro rameoso.

3° L'acido cianidrico col nitrato d'argento dà origine ad un precipitato bianco di cianuro dello stesso metallo, che si dissolve nell'ammoniaca, come il cloruro corrispondente, da quale tuttavia differisce, perchè non annerisce allorquando si espone alla luce, e dissolto nell'acido nitrico concentrato al calore dell'ebollizione, con sviluppo di acido carbonico nell'acido cianidrico diluito svolge l'odore caratteristico dell'acido cianidrico.

4° Se aggiungi un poco di potassa al liquido che contiene acido cianidrico, indi qualche goccia di una soluzione di solfato di rame. Se precipita un misto di cianuro e di ossido di rame che non si discioglie completamente nell'acido cianidrico, ma lascia un precipitato bianco di cianuro di rame. Lassaigne assicura che per via di un tale processo si può notare fino a $\frac{1}{100000}$ di acido prussico. Se non che è da avvertire che qualora il liquido contenente dell'acido cianidrico ad un odore, avverrebbe una reazione analogamente formandosi nell'odore di rame bianco, insolubile nell'acido cianidrico.

5° Resta ancora l'acido cianidrico col mezzo di un dicilo cianuro, poi si stilla alcune goccie di una soluzione di acido picrico fatta con 1 parte dell'acido su 269 parti di acqua. Si scalda e manifesta un colore rosso di sangue molto intenso, con posatura di cristalli di rosso cupo. La manifestazione del colore rosso non succede immediatamente, e spesse volte non apparisce se non dopo il raffreddamento o nell'esposizione all'aria.

6° Allorquando l'acido cianidrico è in un liquido contenente varie altre sostanze, per cui non si possa prevalersi di verune delle reazioni già mentovate, si scoprirà versando una porzione del liquido in un vetro da orologio, a cui si sovrapporrà altro vetro simile, nel cui concavo si stia stillata una goccia di persolfuro di ammonio. Passa alcun minuto, si toglierà il vetro di sopra, che si scaldierà a bagno bollente fino a secchezza. Se bagnerà il residuo con una goccia di soluzione di sesquicloruro di ferro, si apparirà un colorimento sanguigno se si trovasse di acido cianidrico. Qualora il liquido contenente l'acido prussico fosse molto diluito, converrà macerarlo con un poco di acido tartarico, distillarlo con ebollizione moderata, raccogliere i primi grammi dello stillato, ed in cercare l'acido cianidrico.

7° Anche [illegible] di una reazione, già osservata da Pagenstecher, sia la nitroferricianidrica di guaiaco. L'acido prussico e il solfato di rame si mischiano, per cui si ha un [illegible] azzurro, immaginò un processo col mezzo del quale scoprire tuttavolta quantità di acido cianidrico. Bochner, che ebbe a sperimentarlo per cercare il detto acido nel caso di un avvelenamento, entra il sangue di una persona, la riscaldò di rame equivale a [illegible] [illegible] altro se abbia punto in dubbio la sostanza.

Il reattivo che si adopera a tale effetto è una lista di carta da filtro imbevuta di tintura sulla tintura alcoolica di guaiaco, ed asciutta, dopo che l'avrà fa

[illegible] in una soluzione di solfato di rame fatta con 10 parti di questo e 90 parti di acqua. La carta così preparata esposta all'azione di una lievissima quantità di acido cianidrico in presenza di ammoniaca [illegible] perchè l'acido cianidrico agendo sul solfato di rame dà origine a cianuro rameoso, con separazione di ossigeno libero, il quale operando sul colore del guaiaco lo fa passare al azzurro.

A. Vogel prepara la carta reagente pigliando carta da lettere, la immerge in soluzione di 3 gr. di resina di guaiaco in 100 gr. di alcole e la conserva per l'uso. Quando la vuole adoperare la pone sul solfato di rame, acetato per un decigr. in 50 cent. cubi di acqua. Portando la carta, inbevuta allora al loro del solo rameoso, sui vapori di acido cianidrico, si colora tosto di azzurro cupo, con questo mezzo scopri l'acido cianidrico nel fumo di tabacco.

Il Lenssen Schoenbein indicano un altro metodo di ricerca dell'acido cianidrico dal fatto seguente: se prendesi del sangue defibrinato, diluito con due volumi d'acqua e gli si aggiunga dell'acqua ossigenata, succede immediatamente una decomposizione vivace, ma bastano pochissime gocce di acido cianidrico ad impedire quasi del tutto il fenomeno. Se prendesi il liquido sangugno contenente dell'acido cianidrico, e si vuole diluire qualche ora in [illegible], ma gli si aggiunga dell'acqua ossigenata, si vede tosto ad imbrunire, e basta pochissimo del detto acido perchè la reazione si manifesti. È da notare, a proposito che importa per la riuscita dell'effetto, che si aggiunga dapprima la soluzione cianidrica al sangue, dacchè qualora si cominciasse dal versare l'acqua ossigenata, non si renderebbe più palese la colorazione bruna.

Tale reattivo sarebbe così sensibile da poter riconoscere [illegible] di acido, e fu con esso che lo Schoenbein giunse a dimostrare l'acido cianidrico nel burro, mentre tutti gli altri reattivi non avevano valso. La differenza che notammo nel modo con cui si manifestano i tre liquidi reagenti, fu anche controllata per altra maniera. I composti sangugno nelle spettroscopia sono riconosciuti per le strisce collocate fra *E* e *D*; tali strisce si conservano intatte quando si aggiunge prima l'acqua ossigenata, poscia l'acido prussico, mentre col procedere inverso, il liquido a mano a mano che imbrunisce, perde le strisce spettrali di assorbimento, senza che appaiano surrogate da altre.

Il sangue che si imbrunisce dall'acido prussico e dall'acqua ossigenata somiglia per colore a quello che fu trattato col acido solforico, ma vi è una differenza che il secondo, cioè possiede una striscia di assorbimento, nello spettroscopio collocata fra i raggi [illegible].

Nel caso di avvelenamento l'acido cianidrico ed i cianuri possono essere evitati, provocandosi di vomito dopo alcuni minuti, ma procedendo con cautela per-

tecisi, di cui sarà detto altrove sotto Cianuroso acido e Cianuri (Avvelenamento con cianuri).

Determinazione quantitativa dell'acido cianidrico

Sovente l'acido cianidrico acquoso è adoperato in medicina in soluzione più o meno diluita, così occorre di conoscere con qualche maniera la precisa determinazione del grado di concentrazione, ammettendo a ciò l'uso dell'areometro. Daremo due altri processi che furono dovuti agli autori.

1° *Coll'ossido di mercurio* — Si prende una quantità pesata dell'acido acquoso ed altra quantità pure pesata di ossido di mercurio in polvere finissima, che si aggiunge a poco a poco, agitando di sovente finchè la maggior parte dell'ossido rimangono indisciolte e l'odore prussico sia svanito appieno. Si filtra il liquido, si rasciuga, si secca e si pesa l'ossido non disciolto, così si riconosce quanto fu preso dall'acido cianidrico per trasformarsi in cianuro di mercurio. Siccome poi 108 parti dell'ossido mercurio 27 p. di acido cianidrico anidro per disciogliersi, così il peso dell'ossido suddetto indicherà una parte di l'acido anidro nel liquido esaminato.

Il processo descritto porta seco una causa d'errore, perchè tende a formarsi un oxicianuro ($HgCy^2 + HgO$), onde si discioglie più di ossido di mercurio di quanto realmente occorra alla saturazione dell'acido cianidrico. Per evitare l'inconveniente fa d'uopo aggiungere l'aggiunta dell'ossido di mercurio a quantità piccolissime per volta, tenere il liquido tredido e cessare dall'aggiunta non appena sia scomparso l'odore cianurico. Fa d'uopo quando essere certi che il liquido da esaminare non contenga dell'acido cloridrico libero, qualora così fosse, si dovrebbe saturare in precedenza col mezzo del carbonato di calce.

Si avverta che l'ossido di mercurio non si può adoperare, come fu notato da Duflos, per determinare l'acido prussico nelle acque stillate di lauro ceraso e di mandorle amare, dacchè contengono un acido libero, forse il benzoico, il quale discioglierebbe parte dell'ossido metallico.

2° *Col nitrato d'argento* — Si prepara una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, versando l'eccesso dell'ammoniaca e si aggiunge alla soluzione cianidrica, finchè si formi precipitato, sciogliendo poco a poco e goccia a goccia dell'acido nitrico finchè si abbia una reazione acida permanente. Si raccoglie il precipitato su un filtro previamente tarato a 100° e pesato, si secca a 100° e si pesa. 134 parti di cianuro d'argento corrispondono a 27 parti di acido cianidrico anidro. Qualora il liquido contenesse dei cianuri metallici, si dovrebbe dapprima saturare e trattarlo come fu detto, raccogliendo il precipitato, seccandolo e pesandolo. Si dovrebbe pesare con

acido cianidrico per convertire il cianuro in cloruro, e si percorrebbe di nuovo il cloro sostituendosi all'idrogeno accresce il peso del precipitato, e l'aumento corrisponde alla differenza tra il peso atomico del cloro 35,5 e il peso molecolare del cianogeno 26, cioè 35,5—26 = 9,5. Ne consegue che un accrescimento di peso di 9,5 equivale ad una molecola, ossia 27 di acido cianidrico.

Il metodo testè descritto è applicabile eziandio per la determinazione dell'acido cianidrico misto coll'acido bromidrico o coll'iodidrico come pure per quei casi in cui vi sia un acido non precipitabile dal nitrato d'argento.

3° *Metodo volumetrico di Liebig.* — Fu dovuto dal fatto che, quando si forma il doppio cianuro di potassio e d'argento AgK_2CN_2, il quale è solubile questo non può essere decomposto per un eccedenza di alcali. Se prendesi adunque una soluzione idrocianica e si mescola con potassa caustica fino ad avere una forte reazione alcalina e poi vi si versa a poco a poco una soluzione di nitrato d'argento titolata finchè apparisca un torbido permanente, e si sospenda a tal punto, si avrà dalla proprietà adoperata del sale argentico quella dell'acido cianidrico che esiste nel liquido, poichè 1 atomo di argento corrisponde esattamente a 2 atomi di acido cianidrico.

Preparando la soluzione titolata colla sciogliere nell'acqua gr. 3,150 di nitrato d'argento puro, e di bagnarlo fino ad avere 1000 c. c., ciascun centim. cubo di essa rappresenterà nella reazione 1 milligr. di acido cianidrico anidro. Se ma nel liquido si contenesse del acido formico o del acido cloridrico, non per questo la reazione verrebbe turbata. Può adoperarsi tale processo per le acque stillate di lauro ceraso e di mandorle amare e per l'acido prussico medicinale, avvertendo che qualora l'acqua di mandorle amare fosse torbida per cagione di una parte dell'essenza non disciolta, si dovrebbe diluire fino a tanto che avesse acquistata la limpidità necessaria, dacchè in caso contrario non si potrebbe cogliere il punto dell'intorbidamento che dimostra essere la reazione al termine.

4° *Processo volumetrico di Fordos e Gelis.* — Si prende il liquido contenente l'acido cianidrico e si mescola con una quantità di potassa tale che si abbia reazione leggermente alcalina, poi si aggiunge quanto basta di acqua carbonica (acqua di Seltz) per trasformare in bicarbonato l'alcali eccedente. Si prende una soluzione acquosa d'iodo (la quale contenga 40 gr. d'iodo per 1 litro di alcool, se ne compie una bacetta graduata con divisioni a centim. c. e si versa nella soluzione del cianuro potassico formatosi finchè abbia assunto un colore giallo permanente. Dappoichè 250 parti d'iodo corrispondono a 65 di cianuro di potassio ed a 27 di acido cianidrico anidro, perciò la data soluzione indica che occorre nella reazione si potrà desumere quella dell'acido cianidrico.

CIANIDRICO ACIDO (*farm.*). Vedi CIANURI ED ALTRI COMPOSTI CIANICI (*farm.*).

CIANIDRICO ACIDO E CIANURI SOLUBILI (AVVELENAMENTO COL). — L'acido cianidrico ed i cianuri alcalini sono veleni potenti, quanto per l'acido cianidrico che spregiandosi dimodochè non è raro che ai periti chimici occorra di farne ricerca, sia ne' liquidi e sostanze somministrate o prese dall'avvelenato, sia nelle materie vomitate, sia nei visceri dei cadaveri [illegible] il caso che si somministrino composti [illegible] di cianogeno; poichè succede che taluno se ne attenga per inavvertenza, e specialmente coloro i quali attendono a certe operazioni nei laboratori chimici e industriali, ed anche nominandosi per volontà deliberata di uccidersi.

L'acido cianidrico in istato di vapore è per se stesso mortale, e vuolsi che il celebre Scheele rimanesse morto per avergli aspirato facendo ricerche sull'acido suddetto. Così accadde che uno studente, esponendosi ai vapori cianici venne ad un apparecchio in cui si preparava l'acido prussico, ne rimaneva quasi vittima se non fosse stato soccorso in tempo dal dottore Jules Regnault.

Quando si cerchi l'acido cianidrico nei liquidi somministrati ed presi dall'avvelenato, si può valersi del nitrato d'argento che si versa a goccia a goccia e sempre agitando finchè non avanzi qualche goccia di acido nitrico. Se ne ha un precipitato caseoso e bianco, sommegnabile nell'ammoniaca il cloruro d'argento, che è solubile nell'ammoniaca, e che trattato con acido nitrico concentrato e bollente si discioglie del tutto, mentre il cianuro nella stessa condizione non si discioglie. Inoltre, quando sia lavato e disseccato e si scalda in tubettino chiuso ad un estremo, esalge un odore acido di cianogeno, gas che pigliò fiamma in contatto di un corpo ardente e arde di fiamma purpurina, ovvero verde in sull'orlo.

Ma per scoprire l'acido cianidrico nei liquidi ed in altre sostanze in cui si ricerca, furono già indicati diversi processi in CIANIDRICO ACIDO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA), donde si lettore potrà desumere quelle cognizioni che tornerebbe inutile ora ripetere.

Noi qui ci restringeremo ad indicare i processi più usuali che sono posti in opera dai tossicologo per la ricerca dell'acido cianidrico. Supponiamo d'avere le materie organiche da esaminare, si comincia a cercare se posseggano reazione acida od alcalina, nel secondo caso si deve neutralizzare l'alcalinità o col mezzo dell'acido fosforico o dell'acido tartarico in lieve eccesso, ed aggiungervi una quantità notevole di alcool di 90 centesimali e parecchio. Si deve lasciar digerire ogni cosa in pallone ben chiuso e che

si pone in luogo fresco, indi si passa a distillare ed si polvere ad entro storta. Uno o l'altra portante un cannello piegato a gomito e che mette capo in una bottiglia a tre colli, immergendolo per più centimetri in una soluzione liquida fatta con 10 grammi di nitrato d'argento e 200 di acqua, uno dei colli della bottiglia porta un tubo di sicurezza ed è terzo comunica con un tubo a cinque bolle contenente una soluzione argentica. Affine di impedire gli assorbimenti dei vapori nella tubo storta della storta e nel tubo del pallone un cannello ad S, che serve come tubo di sicurezza. La storta ed il pallone devono essere riscaldati a bagno di sabbia e si mantiene un ebollizione moderata e non interrotta, cessando non appena che si veggia non formarsi più precipitato nella bottiglia a tre colli, si lascia raffreddare, e si versano in un solo recipiente il liquido della bottiglia quello del tubo a tre colli e quello del tubo di sicurezza. Depositosi il precipitato al fondo, si decanta il liquido chiaro e sopranatante e si versa il precipitato su filtro per essere lavato e raccolto. Ma potrebbe essere che fosse contaminato da solo cianuro d'argento, cianuridrico può essere svolto acido cianidrico per l'azione dell'acido fosforico o del tartarico sui residui delle materie animali, se vi era dell'acido cianidrico, in allora risulterà di una monoclorura di cianuro o di cianuro d'argento.

Si prenda una piccola porzione del precipitato lavato e si tratta in capsuletta di vetro con acido nitrico concentrato e bollente, in qua e sciogliendo il cianuro, mentre non intaccherà il cloruro. Ma è da avvertire che quando si tratta di trovare quantità di materie torna meglio procedere per altra via, cioè decomporre il cianuro d'argento con ferro metallico ed acqua acidulata dall'acido cloridrico, operando a bassa temperatura, facendo reagire per un quarto d'ora all'incirca, cioè fin a tanto che l'argento sia ridotto. L'operazione deve farsi entro pallonciino di vetro. Si filtra il liquido, vi si aggiunge una goccia o due di percloruro di ferro e immediatamente dopo, tanto di potassa caustica da neutralizzare ogni acidità, si macerano di nuovo con acido cloridrico e si vedrà apparire azzurro di Prussia, segno evidente di acido cianidrico. Il metodo descritto per decomporre il cianuro d'argento vale anche per quello di mercurio e può servire all'uopo.

Oltre Henry il figlio ed Humbert proposero un altro mezzo per decomporre il cianuro d'argento e convertirlo il cianogeno in un composto operale e caratteristico. Si lava su filtro il precipitato in cui si suppone essere cianuro d'argento, si discioglie perfettamente e si fa cadere entro tubo stretto, lungo 20 centimetri all'incirca introducendovi un monolitica un poco d'ossido puro che sia in quantità maggiore del peso del cianuro. Si scalda lentamente su lampadina ad alcool il fondo del tubetto in cui è la materia e se vi è cianuro d'argento si vedrà a sublimare dell'ossido di cianogeno, che si depone in lunghi aghetti sulle parti fredde. L'ossido così ottenuto potrà essere conservato in cannellini chiusi, ovvero si tratterà con potassa diluita con una goccia di cloruro ferroso ferrico, indi con acido cloridrico per avere la formazione del Turnbull di Prussia.

Ora consiglio di procedere nel modo seguente per verificare la presenza del cianido e anidride cianidrica che si ottiene di le materie inorganiche coll'acido fosforico o tartarico e sottoposte a distillazione. Si versa una porzione del liquido in un bicchierino a piede e vi si aggiunge qualche goccia di soluzione di potassa o di soda, indi un poco di solfato di ferro e si agita con forza finchè il precipitato abbia assunto un colore rugginoso, si aggiunge dell'acido cloridrico e fino a reazione acida. Trovasi del caso in cui l'acido cianidrico fosse in certa copia, dapprima non appare precipitato, ma il liquido si colora di verde azzurro, ed è solo dopo un dato tempo che depone fiocchetti di azzurro di Prussia.

La altra parte delle stillate dee essere mista con alcune gocciole di soluzione ammoniacale formata dall'azione dell'ammoniaca sul cloruro di solfato, e contenente un po' di solfo in sospensione, per cui deve apparire di un colore giallognolo. Si scalda la miscelanza liquida in capsula di porcellana e si evapora a blando calore fino a scolorimento e fino anche a secchezza, indi si sciogliere in residuo con acqua, si rende lievemente acidulo con acido cloridrico, e vi si aggiunge una goccia o due di percloruro di ferro, se vi era acido cianidrico si otterrà un colorimento rosso di sangue, per la formazione di sulfocianato di ferro.

A fortiori si crede che le stillate, contenenti l'acido cianidrico, contenga pure dell'acido cloridrico, si può ricorrere alla perfetta separazione di questo da quello colla distillando entro storione con borace o carbonato di calce preparato per precipitazione, l'acido cianidrico solo passerà col vapore d'acqua nel cloruro.

Nel caso in cui l'avvelenamento fosse stato prodotto da cianuro di potassio nulla si ha da mutare nel processo, perchè distillando con acqua le materie macerate, tutto il cianogeno del cianuro passerebbe in istato di acido cianidrico, ma posto il caso che l'avvelenamento fosse derivato da cianuro di mercurio, in allora converrebbe trattare le materie con acido solforico finchè si formi poratura bruna, indi filtrare il liquido già macerato e sottoporlo alla distillazione.

Può succedere il caso che le materie in cui si suppone l'acido cianidrico ed un cianuro siano mescolate del prussiato giallo di potassa, il quale non è sostanza tossica, ma che formerebbe dell'acido cianidrico quando si distillasse la materia macerata, la

d'uopo per ciò che si congiunga un maggior sulla materia stessa, che si stempera in acqua quando occorre e si getta in filtro, si prende una parte del filtrato, si mescolasce con acido cloridrico e si tratta con una goccia di percloruro di ferro. Quando si fosse prussiato giallo si formerebbero de fiocchi di azzurro di Prussia. Può anche accadere che si abbia nella materia una mescolanza di prussiato giallo e di acido cianidrico e di cianuro di potassio. In questo caso Pelletier guasto a separare l'una da l'altra dalle altre operando nel modo che diremo. Si aggiunge alla materia in cui si crede contenersi il prussiato giallo, una soluzione di percloruro di ferro ben neutro affine di precipitare tutto il prussiato in forma di azzurro di Prussia, si tende nuovamente alcalina la massa con un poco di carbonato di soda e mescolasce di nuovo una bevemente con acido tartarico e si fa bollire in bagno maria. Il prussiato giallo convertito in azzurro di Prussia non può formare acido cianidrico, il quale invece si otterrebbe nella decomposizione qualora si fosse rimasto il potassio o acido cianidrico od altro liquido contenente di questo acido.

Quando l'acido prussico è assai benzoso tossicissimo quantità, anche solo di respirarne il vapore, perchè dà la morte per l'acido cianidrico medicinale le dose possono essere molto variabili a produrre effetto gravi, cioè da 25 a 50 centigrammi fino ad un grammo e due, la quantità di cianuro di potassio alla ad accidere un uomo varia da 4 a 10 centigrammi. Per l'acqua di Lauro ceraso bastano da 50 a 60 grammi. Per l'essenza di mandorle amare 17 goccie furono sufficienti per uccidere una donna in una mezz'ora.

CIANILICO ACIDO (chim. pen.). — È un numero dell'acido cianurico che fu ottenuto da Liebig bollendo l'idromellano coll'acido nitrico. Concentrando e raffreddando il liquido, l'acido cianilico si depone in prismi obliqui e romboidali di 93° 30' circa, con le sommità dirette di 83° 24' i quali sono in massa splendenti e fogliacei efflorescenti, ed differiscono dall'acido cianurico se non per maggiore solubilità nell'acqua. Sciogliendoli nell'acido lonfurico concentrato, riprecipitando coll'acqua e facendo ricristallizzare l'acido cianilico si converte in acido cianurico.

Per distillazione si trasforma in acido cianico. Sciolto nell'ammoniaca, e versando del nitrato d'argento nella soluzione, si ha un cianilato monoargentico $(C_6N_3O_3H_2)^2O,Ag$. Col cianilato di potassa e il nitrato di argento si ha cianilato bisargentico. Gli acidi forti scompongono i cianilati alcalini e quelli degli alcali terrosi, rendendo libero l'acido.

Nella preparazione dell'acido cianurico spesse volte si forma anche dell'acido cianurico, ma la diversa solubilità dei due prodotti dà modo di separarli, il cianurico, sono meno solubile, cristallizza pel primo.

CIANINA AZZURRO DI CHINOLINA (chim. gen.). — Nell'estratto Chinolina sono state scoperte delle materie coloranti che si formano se gli alcali dei derivati etilici, metilici ed amilici della chinolina si fanno bollire colla potassa caustica. La cianina scoperta da Williams (1856), è un tal prodotto di decomposizione dell'etilo di amilochinolina e delle basi omologhe della serie della chinolina, particolarmente della lepidina. Questa materia colorante fu preparata industrialmente da Monet a Parigi e da Wachler a Rouen, essa si mostra però poco stabile, ed è per questa ragione che fino ad oggi non ha potuto prende e posto nella tintoria.

Ecco, secondo Williams, il modo di preparazione della cianina. La cianina desiderata colla sola cianina dà 0.5 per 1.00 all'incirca di chinolina greggia, e tutta quella parte la quale nella distillazione passa al di sopra di 240° può essere adoperata alla produzione della cianina. A questo scopo si fa bollire una parte della mescolanza di basi durante dieci minuti con 1.5 parti d'iodoro di amile. Il miscuglio si colora prima in giallo, poi in bruno rossastro, ed al raffreddamento si rappiglia in una massa cristallina d'iodoro di amilochinolina lepidina, ecc.). Tale massa cristallina si fa bollire durante dieci minuti con 6 a 7 parti d'acqua, si filtra a caldo ed alla soluzione bollente si aggiunge ¼ della quantità di potassa equivalente all'iodo adoperato in forma d'iodoro d'amile. La potassa si scioglie prima nell'acqua per formarne una soluzione al 20 per 100. Dopo l'aggiunta della potassa si fa bollire ancora un quarto d'ora e si separa poi la materia colorante azzurra o resinosa mediante filtrazione. Se poi si ricristallizza la sostanza può volte dall'alcole, allora si fanno per ottenerla in cristalli magnifici di color verde muscoso.

Il filtrato da la materia resinosa si acidifica all'ebollizione e si aggiunge l'ultimo quarto della potassa necessaria alla saturazione dell'iodo. In tal caso si precipita una sostanza nerastra, la quale cede all'alcole una materia colorante violetta. La parte insolubile nell'alcole si scioglie nella benzina con colore azzurro, alle volte con color verde intenso.

Se alla soluzione bollente dell'iodoro di amilochinolina invece della potassa si aggiunge a poco a poco un eccesso di ammoniaca, e se si fa bollire un ora, rimpiazzando sempre l'acqua evaporata con ammoniaca allungata, allora col raffreddamento si separa una materia colorante violetta, facilmente solubile nell'alcole.

La cianina purificata forma dei prismi ben formati di color verde metallico. I cristalli sono quasi insolubili nell'etere, poco solubili nell'acqua, molto invece nell'alcole. La soluzione ha un colore azzurro magnifico, il quale alla superficie vorge alquanto al colore del rame. Gli acidi distruggono il colore.

L'ammoniaca e gli alcali fissi producono un precipitato di colore azzurro scuro, mentrecchè il liquido si scolora.

A. W. Hofmann (1862) studiava la composizione della cianina fabbricata da Méseer, e la trovava consistere in un ioduro $C^{40}H^{27}Az^2I$ con un poco di un ioduro omologo $C^{38}H^{25}Az^2I$. Le due basi si separano colla precipitazione frazionata dei cloruri misti col percloruro di platina, essendo meno solubile il cloroplatinato della base con 38 C. La soluzione alcoolica dell'ioduro, trattata coll'ossido argentico, dà luogo alla formazione della base libera, i cloruri e bromuri si formano mediante doppia decomposizione col cloruro e bromuro argentico.

L'ioduro, $C^{40}H^{27}Az^2I$, è un derivato della lepidina $C^{20}H^{9}Az$ (isomerica colla nafilammina), la quale si unisce coll'ioduro d'amile per formare l'ioduro di amilolepidina $Az\left\{\begin{matrix}C^{20}H^{9}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}I$, e due molecole di quest'ultimo composto si condensano poi sotto l'azione della potassa, per generare l'ioduro (l'ioduro di lepamina di Williams), il quale appunto rappresenta la cianina fabbricata da Méseer.

$$2C^{30}H^{19}AzI + KHO = C^{40}H^{27}Az^2I + KI + H^2O$$

L'ioduro verde si scioglie facilmente nell'acido iodidrico allungato e bollente, e la soluzione quasi incolora depone col raffreddamento degli aghi gialli di un biioduro $C^{40}H^{27}Az^2I^3$, isomerico coll'ioduro di amilolepidina, ma differendone in tutte le proprietà. Il biioduro si scioglie nell'acqua fredda senza scomporsi, ma coll'acqua o l'alcool bollente nasce subito il composto azzurro monoiodico. Lo stesso effetto si ha col riscaldamento degli aghi gialli a 100°. Il monoioduro si scioglie anche negli acidi cloridrico e bromidrico e dà dei bromioduri e cloroioduri incolori. Una soluzione d'ioduro, trattata col cloruro d'argento, conduce ad una soluzione azzurra di monocloruro, la quale all'evaporazione dà dei cristalli verdi metallici della formola $C^{40}H^{27}Az^2Cl$, i quali si sciolgono facilmente nell'acido cloridrico. La soluzione cloridrica evaporata lentamente nel vuoto abbandona degli aghi giallastri, assai deliquescenti; senza dubbio il bicloruro $C^{40}H^{27}Az^2Cl^3$. Esso precipita col percloruro di platino. Il precipitato cristallizza da la soluzione alcoolica e contenente molto acido cloridrico, in tavole romboidali della composizione $C^{40}H^{27}Az^2Cl^3,PtCl^4$.

L'ioduro verde fonde facilmente formando un liquido oleoso azzurro con riflesso colore di rame, a temperatura più alta segue la decomposizione in lepidina, ioduro d'amile ed in amilene.

$$C^{40}H^{27}Az^2I = C^{20}H^{9}Az + C^{5}H^{11}I + C^{5}H^{10}$$

La base libera dell'ioduro verde, ottenuta dalla soluzione alcoolica mediante l'ossido argentico, è una sostanza poco cristallina, di colore azzurro scuro, solubile nell'acqua e nell'alcool, ma insolubile nell'etere anidro. La distillazione della base libera conduce ad una nuova base oleosa, differente dalla lepidina. La composizione trovata da Hofmann per la cianina di Méseer è poi stata confermata dalle analisi di Williams (1863).

Il composto $C^{38}H^{25}Az^2I$, il quale si trova soltanto in piccola quantità nella cianina di Méseer, costituisce invece quasi unicamente la cianina fabbricata da Mueller a Basilea. Questo composto è stato studiato da Nadler e Merz (1867), e daremo nel seguito un cenno dei resultati relativi.

La cianina con 26 C è un derivato della chinolina e proviene da questa base come la cianina di Méseer proviene dalla lepidina.

$$\underbrace{C^{9}H^{7}Az}_{\text{chinolina}} + \underbrace{C^{5}H^{11}I}_{\text{ioduro d'amile}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^{9}H^{7}\\C^{5}H^{11}\end{matrix}\right\}I}_{\text{ioduro di amilochinolina.}}$$

$$2C^{30}H^{19}AzI + KHO = C^{38}H^{25}Az^2I + KI + H^2O.$$

Le due basi contenute nelle cianine derivate dalla lepidina e dalla chinolina potrebbero distinguersi coi nomi *lepocianina* e *chinocianina*. La cianina chinolica, ossia l'ioduro di chinocianina, si scioglie appena nell'etere e nell'acqua, ma molto nell'alcool con colore azzurro scuro. Se la soluzione alcoolica si abbandona all'evaporazione lenta, allora l'ioduro cristallizza in prismi di color verde muscoso, se invece si fa raffreddare una soluzione molto concentrata, la materia colorante si depone in forma di mammelloni di color d'ottone o di bronzo. Queste due specie di cristalli racchiudono delle quantità differenti di acqua di cristallizzazione. Essa se ne va a 100°, e la massa fusa si rappiglia al raffreddamento in una sostanza cristallina color di rame. L'ioduro si scioglie senza colore nell'acido cloridrico, e la soluzione depone coll'evaporazione lenta delle scagliette gialle di un composto $C^{38}H^{25}Az^2Cl,HCl$, il quale perde una molecola di acido cloridrico a 100° e lascia un idrocloruro poco solubile nell'acqua, ma facilmente nell'alcool. Se l'ioduro viene trattato con ossido d'argento freschamente precipitato e con idrato di potassio in soluzione acquosa, allora si ottiene una soluzione dell'idrato di chinocianina $C^{38}H^{25}Az^2,HO$, accanto a sostanze resinose. L'idrato non cristallizza. Il cloruro $C^{38}H^{25}Az^2Cl$ può prepararsi o colla decomposizione dell'ioduro col cloruro argentico, o dal solfato col cloruro baritico in soluzione acetica, o precipitando coll'ammoniaca una soluzione della base nell'acido cloridrico. Il cloruro forma dei fiocchi bruni, facilmente solubili nell'acqua bollente, e da questa soluzione può essere ottenuto in lunghi aghi

azzurri. Evaporando lentamente la soluzione alcoolica, si ottiene degli aghi di color verde metallico, i quali ritengono ancora quattro molecole d'acqua. Gli acidi delle soluzioni incolore, le quali contengono dei doppioni.

Il *nitrato* $C^{36}H^{18}Az^2,AzHO + HO$, si ottiene decomponendo una soluzione alcoolica del solfato col nitrato argentico, si aggiunge a poco a poco dell'acido cloridrico per eliminare l'eccesso d'argento, si neutralizza il filtrato coll'ammoniaca e si evapora. Il residuo cristallino si purifica con più cristallizzazioni dall'alcool. Forma dei prismi romboidi rigonfiati di color di bronzo, i quali si comportano verso i solventi come gli altri sali. La soluzione nell'acido cloridrico, evaporata sulla calce viva, dà degli aghi trasparenti $C^{36}H^{18}Az^2,AzHO,HCl + 4HO$, i quali perdono la metà dell'acido cloridrico già a 65°.

Il *solfato*, $SHO,2C^{36}H^{18}Az^2 + 4HO$, si forma nel riscaldamento dell'iodure con un eccesso di acido solforico concentrato.

$$2C^{36}H^{18}Az^2I + 2SHO^4 \quad SHO,2C^{36}H^{18}Az^2 + I^2 + SO^2 + 2HO.$$

Aggiungendovi dell'ammoniaca alla soluzione incolora acida ed allungata con acqua, si ottiene un precipitato composto di fiocchi bianchi, i quali cristallizzano dalla soluzione acquosa bollente in aghi finissimi. In un modo simile si comporta l'*oxalato*, l'*acetato* ed il *borato*.

Il *cloroplatinato*, $C^{36}H^{18}Az^2Cl^2,PtCl^2$, è un precipitato giallo, il quale si ottiene per unione diretta dei componenti.

Le reazioni della cianina sono state studiate da Schoenbein (1865), il quale si occupava particolarmente delle azioni degli acidi, degli agenti riduttori e degli ossidanti. La materia colorante che ha servito a queste ricerche era senza dubbio la cianina dello stabilimento Meister. Se ad una quantità d'acqua colorata in azzurro mediante una soluzione alcoolica di cianina si aggiunge una quantità di un acido debole (acido carbonico, butirrico, valerianico, gallico) bastante a scolorare il liquido, allora quest'ultimo assume nuovamente un colore azzurro, tanto col riscaldamento quanto col raffreddamento a — 25° a — 30°. Se poi si raffredda il liquido scaldato e se si tura da il ghiaccio nell'ultimo caso, il colore azzurro sparisce nuovamente. La presenza di cloruri, bromuri e iodori alcalini e di acidi potenti impedisce la colorazione del ghiaccio. La soluzione contenente degli acidi potenti si colorano al calore, ma soltanto a debolmente.

L'acqua colorata con 3 per 100 di una soluzione alcoolica concentrata di cianina imbrunisce se si agita per pochi minuti con ossigeno ozonizzato, e dà un filtrato incoloro. Gli agenti riduttori ripristinano il colore azzurro, ma con minore intensità così, per esempio, acido solforico, solfuro potassico, ferrocianuro giallo e molti corpi organici, acetone, alcool, etc.; altri corpi, come per esempio gas solforoso, solfidrico, acido cianidrico, piroga lico, effettuano una rigenerazione in modo passeggero. Gli alcali agiscono come gli agenti riduttori, ed aumentano l'effetto di quelli. Gli acidi distruggono la colorazione al cessare del catalizzatore. La soluzione acquosa e scolorata di cianina per le proprietà di assumere nuovamente il colore azzurro cogli agenti ora accennati, colla conservazione a lungo tempo, o fra poco se si agita coll'ozono. Se una soluzione trattata in tal modo viene esposta alla luce solare diretta, allora si deposita una sostanza azzurra, solubile nell'alcool, essa si distingue dalla cianina per la sua indifferenza verso gli acidi (detoc nosi). Questa sostanza non si forma in presenza di alcali o di acidi potenti. Se la soluzione acquosa di cianina rinchiude un tal acido, allora l'ozono precipita una sostanza rossa bruna, la quale si colora in azzurro cogli alcali e cogli agenti riduttori. Cloro, bromo, iodo e ipoazotide, come pure le sostanze nelle quali Schoenbein ammette la presenza di ozono (ozonidi) agiscono come l'ozono stesso. I bromuri d'idrogeno e di boro non scolorano la soluzione, se non in presenza di un poco di vetriolo di ferro neutro. Schoenbein propone questa reazione per dimostrare la presenza di tracce di acqua ossigenata.

L'ossigeno ordinario agisce sulla cianina come l'ozono, ma soltanto sotto la luce solare ed in presenza di umidità. La soluzione scolorata però non si colora cogli agenti riduttori e rinchiude sempre una traccia d'acqua ossigenata, coll'insolazione continua si forma anche qui la leucocinina e la sostanza rossa testè menzionata. Gli alcali favoriscono questa trasformazione, gli acidi invece la ritardano ed impediscono la formazione dell'acqua ossigenata.

L'acido solforoso forma colla cianina una combinazione incolora, la quale abbandona la cianina inalterata se si evapora l'acido.

Schoenbein dà la seguente prescrizione per la preparazione della *leucocinina*. Una mescolanza di 10 parti di soluzione alcoolica concentrata di cianina e di 100 parti d'acqua viene agitata alla temperatura ordinaria con 3 o 4 parti di peroxido di piombo fino alla scoloramento della soluzione, la quale avviene dopo pochi istanti. Il liquido filtrato ed incoloro viene esposto alla luce solare fino alla rappresentazione di un colore azzurro intenso, nel qual caso si forma un precipitato molto fino, che si separa sopra un filtro doppio. Il filtrato si espone di bel nuovo all'insolazione. Dopo cinque o sei esposizioni, il liquido assume un color rosso e non dà più leucocinina. La presenza di piccole quantità di acidi o di alcali liberi impedisce la formazione della leucocinina. Essa si

scolora lentamente sotto l'azione dell'ozono e si distrugge completamente. Nella luce la trasformazione nella sostanza rossa (fotoeritrina) ha luogo fra poco tempo; se si esclude l'ossigeno, allora si forma soltanto una materia bruna.

Se si aggiunge alla soluzione alcoolica della fotocianina la quantità di soluzione acquosa di cloro, bromo o iodio esattamente necessaria alla scoloramento, allora essa mostra ancora una tinta violastra, e il colore azzurro si ripristina poi non soltanto cogli agenti riduttori sommozionali, ma esso riappa risce anche da sè dopo qualche tempo, lentamente nel buio, più rapidamente nella luce diffusa, e con grande rapidità nella luce solare, verso la quale la soluzione si mostra sensibile al più alto grado. La colorazione azzurra ritorna anche mediante il semplice riscaldamento. Coll'azione sempre ripetuta del cloro e della luce solare sulla soluzione azzurra, gli stessi fenomeni si ripetono, ma sempre con minore intensità, fino a che tutta la fotocianina si trova trasformata in fotoeritrina.

La soluzione della *fotoeritrina* ha colore rosso-cupo, essa non viene alterata dagli alcali, ma gli acidi allungati la fanno volgere al violetta. L'ozono e gli ossidi la scolorano, e l'insolazione fa ritornare la colorazione rossa con intensità sempre minore fino alla distruzione della materia colorante. Gli agenti riduttori sono senza azione.

In modo analogo alla fotoeritrina si comporta la sostanza bruna che si forma coll'insolazione della fotocianina senza la presenza dell'ossigeno. La soluzione acquosa concentrata è di colore rosso bruno, la soluzione allungata di color rosso ciliegio sudicio. Gli acidi la colorano in giallo, gli alcali in rosso. L'ozono effettua una colorazione gialla bronastra, la quale coll'insolazione si scolora affatto e si trasforma poi in rosso. L'azione ripetuta dell'ozono e della luce solare distrugge la materia colorante completamente.

In base a queste osservazioni, Schoenbein raccomanda la cianina come uno dei reattivi più sensibili per le basi e gli acidi liberi. Una soluzione alcoolica ad 1 per 100 di cianina si scolora con una traccia di un acido, anche dei più deboli. Una soluzione acida scolorata, preparata con un volume della soluzione alcoolica ad 1 per 100 e due volumi d'acqua contenente un millesimo di acido solforico, si colora in azzurro colle basi anche pochissimo solubili. La cianina scopre un milionesimo di acido solforico, e permette di dimostrare la presenza dell'acido carbonico nell'acqua, anche se la calce e la baryte non ne danno più indizio. L'acqua agitata durante pochi minuti colla magnesia o col litargirio, dà la reazione alcalina dopo la filtrazione. Se l'acqua ripetutamente esaurita dà la reazione alcalina in seguito alla presenza di una traccia d'ammoniaca, la quale non si svela più col reagente di Nessler, riputato il più sensibile per questa base.

Riguardo fino mente alla costituzione relativa delle basi contenute nelle differenti cianine, non abbiamo fino ad ora dati sufficienti per fissarla. Le formole

$$\underbrace{\begin{matrix} C^{20}H^{17} - Az = C^{20}H^{16} \\ | \\ C^{20}H^{17} - Az = C^{20}H^{16} \end{matrix}}_{\text{chinocianina}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C^{18}H^{15} - Az = C^{18}H^{14} \\ | \\ C^{18}H^{15} - Az = C^{18}H^{14} \end{matrix}}_{\text{lepocianina}}$$

rappresentano una delle ipotesi più verosimili, colla quale si ammette che i radicali trivalenti contenuti nella chinolina e nella lepidina effettuano la condensazione mediante due affinità contraccambiate. In tal modo si liberano due affinità dell'azoto che si saturano coll'amidene bivalente. È chiaro che anche altre ipotesi possano farsi, ma per ora lo studio delle trasformazioni non ci reca ancora i dati per decidere tra tutte queste ipotesi.

CIANINA (*chim. gen.*). — Materia colorante dei fiori (vedi CLOROFILLA e FIORI [MATERIA COLORANTE DEI], *chim. gen.*)

CIANITE (sin. *Distena*, *Rabdite*, *Sappare*, *Talco azzurro*, *Beryllo foglietato*) (*chim. min.*). — Costituisce una delle meglio definite specie fra i silicati di allumina. Cristallizza nel sistema triclino, i suoi cristalli, generalmente allungati, bacillari, talora addossati in fasci paralleli o divergenti, diafani o translucidi, con facili sfaldature, offrono una bella tinta azzurra o celeste, donde uno dei nomi del minerale.

Le varietà di Röraas in Norvegia e del San Gottardo sono assai pure, meno lo sono quelle del Tirolo, della Carinzia, della Finlandia, del Wermland, ecc., nelle quali tuttavia il silicato di allumina è sempre prevalentissimo.

I *Varietà Röraas*, analisi di Arfvedson. II *Varietà San Gottardo*, an. dello stesso. III. *Varietà Tirolo*, an. di Jacobson. IV. *Varietà Finlandia*, an. di Moberg.

	I	II	III.	IV.
Silice	36,4	36,0	37,30	42,19
Allumina . . .	63,8	64,7	62,60	55,33
Perox. di ferro	—	—	1,08	0,46
Calce . .	—	—	—	2,21
Acqua	—	—	—	2,66
	100,2	101,0	100,98	102,78

Si trova generalmente negli schisti cristallini, micacei, nel gneiss, con frequente unione ad altri silicati. Le varietà limpide e di bel colore turchino si lavorano come gemme, ed imitano lo zaffiro orientale.

CIANOFORMIO (*chim. gen.*) — Allorquando si sottopone alla distillazione secca una mescolanza di cianuro di mercurio e di acetato di calce idratata, si ottiene un liquido giallo che ha odore di acido prussico, in cui, secondo Bonnet, si conterrebbe il cianoformio $C^2H\,CAz^3$ analogo al cloroformio. Bonnet non fece l'analisi del composto asserito, e Nachbaur, che esaminò il detto liquido, vi avrebbe riscontrato del cianuro di metile, dell'acetone, dell'acido prussico, una base avente la composizione della dicianetanetetidiammina $Az^2(C^2H^3)^4(CAz)^2$.

Faraday preparò pel primo in modo certo il cianoformio, e l'ottenne scaldando a 100°, in recipiente chiuso, del cloroformio col cianuro di potassio e l'alcole.

È un corpo oleoso, non volatile, di un odore particolare, che si solidifica a temperatura ordinaria in una massa pastosa. Trattato colla stagno e l'acido cloridrico, e separando col mezzo dell'idrogeno solforato lo stagno disciolto, ne ritrasse una base cui diede il nome di tretilmetriammina

$$\underbrace{CH(CAz)^3}_{\text{cianoformio}} + H^{12} = \underbrace{C^4H^{13}H^3Az^3}_{\text{tretilmetriammina}}$$

CIANOGENO, CAz = Cy nelle combinazioni; $\left.\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right\}$ = $\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ in istato libero (*chim. gen.*). — Composti del cianogeno erano noti da lungo tempo, come l'azzurro di Prussia che fu scoperto da Diesbach nel 1704, il ferrocianuro di potassio da Macquer verso la metà del secolo stesso, e l'acido cianidrico da Scherle nel 1782, ma esso non fu ottenuto in istato libero che nel 1815 da Gay-Lussac, il quale ne fece uno studio accurato, e gli diede il nome che porta, da κυανος (azzurro) e γενναω (produco).

Lo preparò decomponendo i cianuri di mercurio, d'argento e d'oro.

Posteriormente fu conosciuto che si forma per via di altre reazioni, come nella distillazione secca dell'ossalato di ammoniaca o dell'ossammide, allorchè si fa ardere una mescolanza di gas idrogeno e di gas ammoniaco in una lampada di Bunsen (con un becco di Argant, di porcellana, la mescolanza gazosa nel ardere non lo produce), e fu riscontrato nella proporzione di 1,34 per 100 fra i gas che si svolgono nella riduzione dei minerali di ferro col mezzo del bioxidrace, operando negli alti forni (vedi vol. III, pag. 768).

Si prepara prendendo del cianuro di mercurio secco, scaldandolo al rosso sciegliente in cannello di vetro ed in piccola storta, e raccogliendo col bagno di mercurio il gas che se ne sprigiona. Nella decomposizione del detto cianuro avviene separazione dei due componenti, sicchè, mentre il gas cianogeno si rende libero, anche il mercurio metallico si condensa nel collo della storta. Contemporaneamente si ha un lieve residuo bruno, formato pure di carbonio e di azoto nelle proporzioni del cianogeno, e fu detto paracianogeno.

Kemp propose di estrarlo distillando in una storta di vetro un misto intimo di 2 parti di ferrocianuro di potassio giallo, privato dell'acqua di cristallizzazione, e di 3 parti di bicloruro di mercurio. Nella reazione dapprima si forma del cianuro di mercurio, il quale poi decomponendosi si scinde in cianogeno e metallo. Rimane a residuo una materia cupa, formata da una mescolanza di cianuro di potassio e di cloruro di ferro. Ma essendo che il cianuro di ferro per opera del mercurio svolge sempre dell'azoto, perciò Berzelius preferì di valersi del cianuro di potassio in cambio del ferrocianuro per la detta operazione.

È il cianogeno un gas incolore, di odore acuto, che somiglia a quello dell'acido cianidrico. Si trovò essere la sua densità uguale a 1,8064 paragonandola a quella dell'aria, e uguale a 15,533 in confronto di quella dell'idrogeno.

Non è un gas permanente, sicchè Dary e Faraday riuscirono a liquefarlo a calda pressione di circa 4 atmosfere a bassa temperatura, ovvero con un freddo di — 35° a — 40° sotto la pressione ordinaria. Un modo adatto per preparare il cianogeno liquido consiste nell'introdurre del cianuro di mercurio in un robusto cannello di vetro piegato a gomito, e saldato a lampada, scaldando perchè il cianuro si decomponga, si produce una pressione interna abbastanza forte perchè il gas si condensi nell'altro braccio del cannello tenuto in un mezzo refrigerante.

Il cianogeno liquido è trasparente, scolorito e mobilissimo, ha il peso specifico di 0,866 a temperatura di 17°,2, il suo potere rifrangente è di 1,216, non conduce l'elettricità neppure se derivato da una pila voltaica di 300 coppie. Quando si fa raffreddare pochi gradi a disotto di 30° si solidifica in una massa radiata, ed in altra è trasparente, cristallina e di una densità che pare uguale a quella del liquido; si fonde a — 34°,4. Bunsen e Faraday ne determinarono la tensione in atmosfere.

Secondo Faraday						Secondo Bunsen			
temp.	atm.	temp.	atm.	temp.	atm.	temp.	atm.	temp.	atm.
— 12,2	1,53	+ 6,9	3,00	+ 21,1	4,50	— 20,7	1,00	0,0	2,7
8,7	1,89	8,9	3,13	23,3	4,79	20,0	1,05	+ 5,0	3,2
2,8	2,20	10,0	3,28	34,2	6,50	15,0	1,45	10,0	3,8
0	2,37	11,1	3,36	35,0	6,64	10,0	1,85	15,0	4,4
+ 3,6	2,78	17,2	4,00	39,4	7,50	5,0	2,30	20,0	5,0

Stando alle esperienze di Neumann, la tensione a 12° 5 sarebbe di 4 atmosfere.

Una mescolanza di parti uguali di cianogeno solido e di liquido, a temperatura di —34,4, ha una tensione di vapore al disotto della pressione atmosferica. Esponendo il cianogeno liquido all'aria, nello evaporare non produce freddo a sufficienza per farne solidificare le ultime porzioni. Il gas cianogeno non è decomposto allorquando si fa passare per un tubo rovente, ma scaldandolo in contatto dell'aria, prende fuoco ed arde di fiamma purpurina agli orli, convertendosi in anidride carbonica ed in azoto libero. Mescolandolo con ossigeno e accendendovi in mezzo una scintilla elettrica, la detonazione, se l'ossigeno è in eccedenza, un volume di cianogeno ne consuma due di ossigeno, producendo due volumi di anidride carbonica ed un volume di azoto, cioè il volume totale della mescolanza gazosa resta qual era dopo l'esplosione. La spugna di platino accende la mescolanza del cianogeno e dell'ossigeno come fa la scintilla elettrica.

Quando la proporzione dell'ossigeno è insufficiente, dalla combustione si ottiene un misto di anidride carbonica, di ossido di carbonio e di azoto.

Allorchè si ripetono più scintille elettriche nel gas cianogeno solo, questo a poco a poco si scompone in azoto libero ed in carbonio che si deposita, tale scomposizione non è operata dalla scarica oscura della pila, per la somma resistenza che il gas cianogeno oppone al passaggio della corrente.

Il cianogeno si scioglie per 4 volumi e mezzo in 1 volume di acqua, e per 23 volumi in 1 di alcole. La soluzione acquosa esposta all'aria imbrunisce rapidamente con posatura di fiocchi bruni di acido azulmico, mentre nel liquido rimane, secondo il Wöhler, dell'anidride carbonica, dell'acido cianidrico, dell'urea e dell'ossalato dell'ammoniaca, prodotti i quali non si formano ad una volta, ma derivano da una successione di reazioni diverse. L'acido azulmico che se ne ingenera sembra derivare dalla associazione diretta del cianogeno e dell'acqua in molecole condensate $C^{4}H^{2}O^{2}$. Tuttavolta, stando a Pelouze e Richardson, l'acido azulmico avrebbe per formola $C^{8}H^{4}Az^{4}O^{4}$.

Nella soluzione alcoolica e nell'etereo il cianogeno si scompone come nell'acqua e dà origine ai prodotti menzionati, ma se nel liquido vi ha un acido libero, il cianogeno rimane intatto e si conserva, come altrove dicemmo rispetto all'acido cianidrico (vedi pag. 332).

È assorbito rapidamente dalla potassa acquosa, e forma una soluzione che dapprima è di color giallo, indi imbrunisce, e il liquido contiene dell'azulmato e del cianato potassico, del cianuro di potassio e forse anco dell'ossalato.

Facendo arrivare una corrente di cianogeno sul carbonato di potassa a rovente, si ha formazione di cianuro e cianato potassico; ma sciogliendo nell'acqua la materia raffreddata, il cianato si decompone in carbonato alcalino ed in ammoniaca.

La soluzione acquosa di ammoniaca quando fu satura di cianogeno fornisce quei medesimi prodotti che si hanno dalla soluzione nell'acqua pura, e cioè è conforme a quanto si può presupporre, che cioè il cianogeno si scomponga rapidamente nell'acqua, e in contatto della luce, perchè dia nascimento ad un poco d'ammoniaca, la quale ne provochi la successiva alterazione, come sappiamo che fa rispetto all'acido cianidrico.

Con una soluzione acquosa di aldeide, stando al Liebig, il cianogeno si trasforma in ossamide, mentre si formano prodotti di alterazione dell'aldeide, cioè azulmato d'ammoniaca ed un corpo cristallino che sembra analogo all'alanina. Berthelot facendo passare una corrente di cianogeno nell'aldeide grezza, fatta per l'ossidazione dell'alcole, non ottenne ossamide, ma in cambio di esso un composto avente la formola $C^{6}H^{10}Az^{4}O^{4}$, e che sembra risultare da una molecola di aldeide aggiuntasi a 2 molecole di ossamide, con separazione di una molecola di acqua.

Fauley osservò che il cianogeno può fissare dell'idrogeno nascente, convertendosi nell'etilenediammina di Hofmann

$$(CAz)^{2} + 4H^{2} = C^{2}(Az\,H^{2},H^{2})(H^{2},Az\,H^{2}).$$

Per ricavare nella reazione si versa una soluzione fresca di cianogeno nell'acido cloridrico che reagisce sullo stagno, si precipita dal liquido lo stagno disciolto valendosi dell'acido solfidrico, e filtrando e svaporando si ottiene una materia bianca, che sciolta nell'acqua e trattata col tetracloruro di platino, depone in cristalli il cloroplatinato di etilenediammina.

Allorquando si fa reagire del cloro col cianogeno, ambedue in istato perfettamente secco, nulla succede nemmeno alla luce diretta, ma se non fu esclusa l'umidità si forma un corpo oleoso, insieme con una sostanza solida, di odore aromatico, leggermente solubile nell'alcole e nell'etere.

L'anidride ipocloriosa decompone lentamente il cianogeno con formazione d'anidride carbonica, di cloro, di azoto e di cloruro di cianogeno gazoso, mentre l'acido ipocloroso ingenera i soddetti gas, nel liquido rimangono gli acidi cloridrico e cianico, con uno strato di cloruro di cianogeno liquido e di cloruro di azoto sopranuotante.

Il solfato manganico in soluzione decompone il cianogeno con formazione di solfato manganoso e sviluppo d'anidride carbonica e di azoto.

Scaldando il potassio in una corrente di cianogeno, il metallo si trasforma in cianuro abbruciando; scaldandovi a rovente del ferro, si rende libero del-

l'azoto, o di ferro o acciaio, il platino, l'oro ed il rame non danno reazione.

Nè l'idrogeno, nè il solfo possono unirsi direttamente col cianogeno. L'ossido di mercurio lo assorbe assai lentamente, il protocloruro di rame sciolto nell'acido cloridrico lo assorbe pure dando origine ad un precipitato giallo di cromo, il cui colore si modifica notevolmente a contatto dell'aria.

CIANOGENO (PARA-) (C^2N^2 chim. pura). — Allorquando si calcina del cianuro di mercurio per l'estrazione del cianogeno si ha come residuo una grande quantità di una materia bruna o nera, la quale contiene precisamente gli elementi del cianogeno e ne la stessa proporzione, e che si considera come un polimero od isomero del cianogeno stesso. Impresta sovratutto che il cianuro di mercurio sia a perfetta secchezza, dacchè la più tenue proporzione d'umidità darebbe origine ad una decomposizione parziale, d'onde si svolge dell'ammoniaca, e rimane del carbonio col paracianogeno.

Liebig ottenne il paracianogeno scaldando del cianuro d'argento a temperatura crescente. Ad un dato punto lo sviluppo del cianogeno si fa gradatamente rarro, e la materia diviene tutta quanta ignita. Allorchè la decomposizione ebbe fine, si ha un residuo di un colore grigio chiaro e con splendore metallico, il cui peso arriva a 90 per 100 del cianuro di argento adoperato. Scaldando di più tale residuo, si scompone in argento metallico ed in paracianogeno che vi rimane disseminato in mezzo. Trattandolo col mercurio si forma della amalgama d'argento, coll'acido nitrico una parte dell'argento si scioglie, ma ne rimane sempre il 40 per 100 nella materia bruna.

Spencer credette di avere conseguito il paracianogeno facendo agire una corrente di gas cloro in una soluzione acquosa di cianuro di potassio. Durante l'operazione il liquido si riscalda fino ad 37°, e depone con lentezza un precipitato, colorandosi ad un tempo in rosso scarlatto. Raccogliendo su feltro il precipitato e lavandolo si avrebbe del paracianogeno, identico con quello che risulta dalla calcinazione dei cianuri di mercurio e d'argento, tranne che sarebbe alquanto più solubile nell'acqua. Il bromo e l'iodo danno la stessa reazione del cloro.

Troost e Hautefeuille prepararono il paracianogeno scaldando il cianuro di mercurio a 440° per 24 ore entro canna chiusa, e poi facendo passare una corrente di azoto o di anidride carbonica attraverso la stessa canna, mantenuta a 440°, affine di trasportar via tutto il mercurio.

Il paracianogeno puro, quando è calcinato nell'atmosfera di un gas che non possa avere azione su di esso, come sarebbero l'azoto e l'anidride carbonica, si trasforma interamente in cianogeno gazoso senza residuo di carbone. A caldo è convertito dal cloro in una sostanza la quale si mostra in forma bianca, di odore soffocante, che si condensa nella forma di un sublimato bianco, solubile nell'acqua.

Thaulow avrebbe ottenuto il paracianogeno di argento unito con argento, scaldando il cianuro finchè abbia perduta la metà del suo cianogeno, cioè da 46 a 50 c. c. del gas per 1 gr. di cianuro.

CIANOGENO (SOLFO). — *Vedi* Sulfocianogeno.

CIANOGENO (COMBINAZIONI DEL) CON COMPOSTI NON AVENTI QUALITÀ DI RADICALI (chim. pura). — Il cianogeno ha la proprietà di aggiungersi direttamente, come lo cloro, a parecchi alcaloidi, quali l'anilina, la codeina, la chinina, ecc., formando la cianilina, la cianocodeina e la cianochinina, nelle quali egli sta, per così dire, come appendice aggiunta, e non come intromesso per sostituzione nel loro edificio molecolare. Gli alcaloidi cianogenati formarono costantemente dell'acido cianico, allorchè sono trattati cogli alcali.

Di tali combinazioni già accennammo nel vol. II, pag. 702, e ne sarà discorso più particolarmente quando si darà di esaminare dei detti alcaloidi.

Cianogeno ed ossido solfoso. — Il cianogeno può combinarsi direttamente coll'ossido solfoso allorchè siano fatti agire insieme in istato di umidità, poichè senza l'intermezzo dell'acqua non avverrebbe reazione. Quando separabbonda il cianogeno si ottiene la combinazione monosolfoso, quando l'ossido solfoso si ha il composto bisolfoso. Le due combinazioni fatte agire cogli alcali si riscontrano nei due componenti, l'ossido solfoso dà origine ad un solfuro o calcio, ed il cianogeno si impadronisce degli elementi dell'acqua e produce ossido cianico ed ammoniaca.

Combinazione solfosa, C^2N^2S. — CLAUS. — Fu detta nuova *monosolfuro di monogeno e solfocianogeno*.

Si prepara bagnando le pareti interne di un grande pallone di vetro, in cui si fanno affluire una corrente di cianogeno ed una di idrogeno solforato, curando che il primo interrogi sempre in eccedenza. Si depongono sulle pareti del pallone de lunghi aghetti gialognoli, e così verso il fondo un liquido che si rapprende in massa cristallina. Si versa dell'etere nel pallone e i cristalli si sciolgono. La soluzione si fa evaporare moderatamente in una capsula, ove rimane un liquido che depone dei cristalli nel raffreddare. Si raccolgono questi su feltro, si spremono tra carta bibula, si rimettono nell'etere, che si filtra per togliere una sostanza nera la quale non si discioglie. Facendo evaporare rapidamente la soluzione eterea a blando calore, e con aiuto di una celere corrente d'aria, onde lasciare il residuo a sè, questo si rapprende in massa cristallina.

Il cianogeno monosolfoso è solido in aghi gialognoli, inodoro e di sapore dapprima mordente, poi

amorfo. È solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere; la soluzione non possiede acidità. Scaldato nell'acqua, diviene in tempo di un colore bruno, deponendo de' fiocchi bruni e sviluppando odore di acido prussico. Trattato cogli acidi bollenti rigenera acido mesoxalico, acido solfidrico ed ammoniaca, colla potassa concentrata forma ei sali del solfocianato e del cianuro. Versando del nitrato d'argento nella soluzione acquosa di detto composto si precipita del solfuro d'argento con sviluppo di cianogeno, coll'acetato di piombo si ottiene pure un precipitato di solfuro metallico, ma non istantaneo, con sali di rame, di mercurio d'oro e di palladio si hanno composti di precipitati e bruni o grigi.

Combinazione bisolfidrica o bisolfidrata di cianogeno, o solfazammide, $C^4H^2S = C^2Az^2H^2S^2$. — Si prepara col mezzo del cianogeno e dell'acido solfidrico in eccesso affinchè ad un tempo nell'alcole. In breve si depongono de' cristalli di colore arancioato, mentre il liquido diviene di un giallo rosso. Si raccoglie la parte cristallizzata e si purifica facendola ridisciogliere nell'alcole. Si può far uso dell'acqua in cambio dell'alcole nella preparazione, se non che in tal caso si forma qualche prodotto secondario.

È un corpo che cristallizza in piccoli cristalli arancioati, opachi, spinodenti, sublimabili in parte dall'azione del calore, mentre si decompongono parzialmente in solfidrato ammonico ed in carbone che rimane. Sono leggermente solubili nell'acqua fredda, più copiosamente nella bollente, solubilissimi nell'alcole e nell'etere. L'acido solforico concentrato li scioglie senza alterazione, e l'acqua ne li riprecipita. L'acido nitrico bollente li distrugge con formazione d'acido solforico. L'acido cloridrico secco e l'acido solforoso non vi hanno azione, neppure il cloro a freddo, ma a caldo ne forma cloruro di solfo. L'ammoniaca non li altera nè in stato liquido, nè in stato gazoso, la potassa caustica li scioglie a freddo senza scomporli. Per ebollizione ne sviluppano una mescolanza di cianuro, di solfocianato e di solfuro di potassio. Se l'alcali è diluito in allora si formano ammoniaca, cianato di potassa e solfuro di potassio.

Allorchè si faccia bollire una soluzione del composto menzionato con ossido di mercurio non avviene decomposizione.

Certi sali metallici, come quelli di argento, piombo, rame e mercurio, formano precipitati colla soluzione acquosa del cianogeno bisolfidrato. Il precipitato argentico si decompone a bionda calore in solfuro di argento ed in cianogeno gazoso, il precipitato di rame, che è di colore verde cupo, fatto bollire con acqua, precipita solfuro di rame e sviluppa cianogeno.

Il precipitato di piombo corrispondente alla formola $C^2Az^2H^2Pb^2S^2$, e si prepara trattando una soluzione alcoolica del composto cianogenico, osservando di non eccedere col sale piombico, perchè in tal caso il precipitato comincierebbe tosto ad alterarsi. È una polvere di un bel giallo di cromo, che dev'essere seccata nel vuoto e coll'aiuto dell'acido solforico, dacchè scaldandola si guasterebbe. Fatto bollire coll'acqua sprigiona cianogeno, precipita solfuro di piombo e rigenera una tenue quantità di bisolfidrato di cianogeno che si discioglie.

Il bicloruro di mercurio nella soluzione del cianogeno bisolfidrato produce un precipitato bianco e rende libero dell'acido cloridrico.

Questa combinazione solfidrica del cianogeno corrisponde all'ossammide in cui l'ossigeno è sostituito dal solfo, come dalla equazione

$$\underbrace{C^2Az^2,2H^2S}_{\text{cianogeno bisolfidrico}} = \underbrace{C^2Az^2H^2S^2 = \left.\begin{matrix}C^2S^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{ossammide solforata.}}$$

Nulla si può dire di certo sulla costituzione molecolare dei composti solfidrati del cianogeno. Derivano essi da un aggiungimento diretto del cianogeno coll'acido solfidrico, come si fa tra il cianogeno e gli alcaloidi, ovvero corrispondono a qualche composto rigenerato dalla scambievole reazione dei loro elementi, come sarebbe l'ossammide solforata, derivante da cianogeno bisolfidrato? Parrebbe veramente dalle reazioni che si hanno coi sali metallici e dalla resistenza alla decomposizione a freddo di parecchi acidi, dell'ammoniaca e della potassa caustica a freddo, che si abbiano a riguardare come composti speciali in cui il cianogeno è piuttosto aggiunto alla molecola solfidrica, di quello che intrecciato con componenti di essa. Comunque sia, il quesito per ora non si può risolvere accertatamente ed occorrono nuove indagini.

Cianogeno ed acido acetico, acetato di cianogeno, o carbacetammide, $C^4Az^2C^2H^3O^2$. — Schützenberger la preparò facendo reagire del cloruro di acetile col cianato di argento in un recipiente raffreddato. Se ne ha una materia secca e polverosa, la quale scaldata a 100° sprigiona dell'anidride carbonica, e distilla un liquido incolore e di odore pungentissimo, che bolle fra 80 e 85° e formare a più alta temperatura un olio liquido, che si solidifica in un ammasso di aghetti bianchi. La parte liquida e volatile è una mescolanza di acetato liquido di cianogeno e di cianuro di metile, che l'acqua decompone con formazione di gas acido carbonico e di acetammide, donde parrebbe veramente che l'acetato di cianogeno corrisponda alla carbacetammide, come risulta dall'equazione

$$Az\left\{\begin{matrix}(CO)'\\(C^2H^3O)\end{matrix}\right. + H^2O = (CO)''O + Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H^2\end{matrix}\right..$$

La materia bianca cristallina possiede la composizione della diacetammide.

Allorquando si scalda l'acetato d'argento coll'iodure

di cianogeno si producono dell'ossido d'argento ed un composto esplosivo.

Cianogeno ed acido benzoico. Benzoato di cianogeno. — Allorché si fa agire il cloruro di benzoile sul cianato d'argento o su quello di piombo, scaldando, si svolge di l'anidride carbonica e distilla del cianuro di benzoile, che si suppone derivante dalla decomposizione del benzoato di cianogeno.

CIANOGENO E METALLIDI (chim. pur.). — Il cianogeno liquefatto o quasi di colorato può combinarsi direttamente con metalloidi a somiglianza di ciò che fanno il cloro, il bromo, l'iodio ecc., e dare origine a composti ben definiti. Per la sua tendenza ad assumere stati polimerici, spesso si hanno dei composti che si manifestano in parecchie condizioni isomeriche.

Cianogeno e cloro. — Comunemente si ammettono tre cloruri di cianogeno, isomeri fra di loro, uno gassoso a temperatura ordinaria, liquido il secondo, il terzo solido e cristallino. Se rapporti semplicissimi del peso molecolare starebbero tra di loro come 1 : 2 : 3. Naquet suppone che realmente non ve ne abbia che due, cioè il liquido ed il solido, mentre il gassoso non sarebbe che cianuro liquido in condizione di vapore, intantochè non nega la possibilità di un isomero gassoso, considerando la manifesta tendenza del cianogeno a polimerizzarsi.

Cloruro gassoso di cianogeno $CAzCl$ C_2Cl_2. — Fu visto per la prima volta da Berthollet il quale lo credette acido prussico cloruro. Gay-Lussac ne conobbe meglio la vera natura, e Serullas ed altri ne studiarono la preparazione e le proprietà. Si prepara facendo agire il cloro sul cianuro di mercurio, con che si forma del bicianuro metallico e del cloruro di cianogeno. Per tale operazione si prendono due fiasche aventi 2 o 3 litri di capacità e fornite di tappi smerigliati, si empiono di cloro e vi si introduce del cianuro di mercurio macinato e polverizzato in proporzione di 5 o 6 gr. per ciascun litro del gas. Si pongono in luogo oscuro ben turate e vi si lasciano per 24 ore. In questo frattempo scomparse affatto il colore giallo del cloro, le si immergono in una mescolanza frigorifera di sale e ghiaccio, producente una temperatura di —18°, affinché il cloruro di cianogeno passi allo stato solido e si raggrupi in cristalli; si stappano i fiaschi e si versa in ciascuno 100 gr. di acqua. Si raccoglie la soluzione da ciascun fiasco in palloncino di lungo collo, che deve restare quasi pieno, e si fa comunicare con recipiente pieno di cloruro di calcio, il quale comunica mediante un tubo con un altro recipiente che si mantiene ben raffreddato. Si scalda il palloncino affinché il cloruro di cianogeno ripigli lo stato gassoso ed avvenga passando attraverso il cloruro di calcio e venga a condensarsi nel recipiente refrigerato. Compiuta la distillazione, si stacca l'apparecchio, si torna a immergere il recipiente collettore e si mantiene in mescolanza frigorifera, poichè quando passa al grado della temperatura ordinaria i cristalli si liquefanno e si evaporano immediatamente in condizione di gas. Allorquando si versa un poco d'acqua sui cristalli tenuti nella mescolanza frigorifera, si vede il liquido dividersi in due strati, il superiore de quali è una soluzione acquosa di cloruro di cianogeno, e l'inferiore è costituito probabilmente da un idrato dello stesso composto. Quando il recipiente che contiene il cloruro di cianogeno si esponga al sole, ovvero si tenga a temperatura crescente fra 30 e 40°, ne succede la decomposizione.

Volendosi cloruro di cianogeno gassoso senza forte solubilizzare, conviene aggiungere del cloruro di calcio ne' fiaschi dove fu prodotto, tenendoli immersi nella mescolanza frigorifera, e porli lasciandoli a sè per 3 o 4 giorni. Passato il detto tempo, si tornano ad immergere i fiaschi in mescolanza frigorifera, affinché il cloruro gassoso riprenda lo stato di solidità. Poi si tempa di mercurio ciascun fiasco, vi si pone al collo un tubo con un cannetto conduttore, si toglie la mescolanza di sale e ghiaccio e si scalda lentamente, il cloruro di cianogeno si svolge e bolle attraverso il mercurio, e si raccoglie in campane nell'apparecchio idrargiro-pneumatico.

Gay-Lussac ottenne il cloruro di cianogeno per l'azione del cloro sull'acido prussico diluito e raffreddato; ma in tal caso il prodotto risultante contiene sempre dell'anidride carbonica.

Wöhler fece gorgogliare una corrente di cloro in soluzione acquosa e satura di cianuro di mercurio, a cui aggiunse dello stesso cianuro in polvere fina, continuando col cloro finchè il liquido ne fosse pienamente saturato. Tirò in allora il recipiente e lo tenne per lo scuro, agitando spesse volte, finchè tutto il cloro eccedente fosse scomparso e il cianuro di mercurio in polvere fina discolto, aggiunse del mercurio metallico e digerì per assorbire il cloro non combinato, indi versò la soluzione in pallone comunicante con un recipiente pieno di cloruro di calcio ed un altro refrigerante per avere il cloruro di cianogeno secco e cristallizzato.

Cahours e Cloez opinano che per preparare il cloruro di cianogeno gassoso torni meglio il processo seguente: si mettono 100 gr. di cianuro di mercurio e 4 litri di acqua in un fiasco da 6 litri e si tenne raffreddato nel ghiaccio in fusione, mentre vi si introduce una corrente di cloro fino a saturazione. Si forma per tal maniera una quantità notevole di cristalli di idrato di cloro, i quali decompongono in 24 ore il cianuro di mercurio con formazione di cloruro di cianogeno che rimane disciolto. Si travasa il liquido in pallone che si unisce con una canna piena di tornitura di rame, ed un recipiente disacquatore con cloruro di calcio, scaldando blandamente il pallone

si svolge il cloruro di cianogeno, che abbandona al rame il cloro libero a cui è mescolato, e al cloruro di calcio l'umidità.

Langlois fece sciogliere 1 parte di cianuro di potassio in 2 parti d'acqua scaldata in pallone che non dev'essere pieno che ad un quarto e raffreddato a 0°, vi fece affluire una corrente di cloro e passare il gas, uscente dal pallone, per ampia canna piena di cloruro di calcio fuso, a cui sussegue altra canna bicorne immersa in mescolanza di sale e ghiaccio. Se il pallone da principio non fosse raffreddato, la soluzione di cianuro di potassio si scalderebbe facilmente fino a 80 o 90°, ed in allora si avrebbero de' prodotti di decomposizione. Allorquando non si vede più svolgere del gas, si toglie il ghiaccio con cui s'era circondato il pallone, si interrompe la corrente del cloro e si scalda da 40 a 45°, per svolgere tutto il cloruro di cianogeno assorbito nel liquido. Conducendo l'operazione per maniera che il cloro non sovrabbondi sulla quantità del cianuro di potassio, si ha il cloruro di cianogeno privo totalmente di cloro; nondimeno, a maggiore sicurezza, si fa passare per una colonna di tornitura di rame.

Il cloruro di cianogeno a temperatura ordinaria è un gas scolorito, di odore insopportabile, e che eccita fortemente la tosse. La sua densità è di 2,128 rispetto a quella dell'aria, e di 30,10 rispetto a quella dell'idrogeno: il calcolo darebbe 2,128 e 30,06992. Raffreddato tra —12° e —15°, od anche sottoposto alla pressione di 4 atmosfere a 0° si condensa in un liquido scolorito, che può essere conservato in canelli sigillati a lampada, entro i quali tenuto per lungo tempo, si converte in cloruro solido Cy^2Cl^2, ma quasi mai completamente, rimanendone una parte in stato liquido. Quando si raffredda fino a —18°, si rassoda in lunghi aghi prismatici e trasparenti. L'acqua ne discioglie 25 volumi a 20°, l'etere 50 volumi e l'alcole 100. La soluzione acquosa non arrossa il tornasole e non precipita i sali d'argento, purchè sia priva interamente di acido cloridrico, col tempo sembra che si scomponga. È un gas altamente venefico, di modo che nel prepararlo fa d'uopo che si pigliino le precauzioni occorrenti affinchè non ne sfugga e se ne mescoli coll'aria, affine di meglio evitarne l'uscita dal recipiente in cui si fa condensare, taluno preferisce di tenerlo immerso in una mescolanza di ghiaccio e cloruro di calcio, piuttosto che di sale da cucina e ghiaccio, per ottenere un freddo più intenso.

Quando si fa passare una corrente di cloruro di cianogeno sul potassio scaldato, si ha formazione di cloruro e di cianuro di potassio: in condizioni somiglianti coll'antimonio metallico, si ha cloruro d'antimonio e cianogeno libero.

Condotto il cloruro di cianogeno sulla potassa caustica, se ne ha carbonato, cloruro di potassio ed ammoniaca che si svolge; è una reazione il quale si compie in due stadii, nel primo de' quali si ingenera cianato e cloruro di potassio ed acqua, mentre nel secondo stadio il cianato potassico rengendo con altro idrato di potassa e con acqua, produce carbonato alcalino ed ammoniaca.

Mescendo una soluzione acquosa di cloruro di cianogeno, da prima con solfato ferroso, indi aggiungendo potassa e poscia un acido, succede un precipitato verdognolo, ma se la potassa è adoperata in precedenza, indi il sale di ferro e l'acido in ultimo, il precipitato non si forma.

Quando il cloruro di cianogeno e il gas ammoniaco sono posti a reagire insieme, s'ingenera sale ammoniaco e cianammide, come fu osservato da Cloez e Canizzaro; risultati analoghi si ottengono sostituendo all'ammoniaca comune le ammoniache composte, primarie e secondarie, formandosi della cianammide in cui uno o due atomi d'idrogeno vengono surrogati da radicali alcalici.

Nondimeno, valendosi delle ammoniache primarie od ammine, se la temperatura è alta, può nascere un'altra reazione, in cambio della sola cianammide sostituita, si hanno combinazioni di essa coll'ammoniaca primaria, ad esempio, coll'anilina e fenilammina si produce del cloridrato di anilina e della melanina, che è un composto di cianofenilammide e di anilina

$$\underbrace{CyCl}_{\text{cloruro di cianog}} + \underbrace{3(C^6H^5,H^2,Az)}_{\text{anilina}} = \underbrace{(C^6H^5,H^2,Az)ClH}_{\text{cloridrato d'anilina}} + \underbrace{(C^6H^5,H,Az,Cy)(C^6H^5,H^2,Az)}_{\text{melanina}}$$

Il cloruro di cianogeno in soluzione alcoolica soggiace a termine di alcuni giorni, a decomposizione, d'onde pigliano nascimento acido cloridrico, cloridrato d'ammoniaca, carbonato e carbammato di etile. Negli alcoli metilico ed amilico formano prodotti analoghi.

L'etilato di sodio ed il cloruro di cianogeno gassoso reagiscono con forza, formando la cianetilina di Cloez, isomera coll'etere cianico di Wurtz.

Cloruro di cianogeno e cloruri metallodici e metallici. — Il cloruro di cianogeno gassoso manifesta molta tendenza a combinarsi con altri cloruri, in ispecie con quelli che si direbbero piuttosto d'indole acida che d'indole basica, e se ne hanno composti definiti, parte solidi e cristallizzabili, e parte liquidi.

Cloruro di cianogeno e di boro, $BoCl^3,CyCl$. — Fu scoperto da Martius, che trovò altre combinazioni somiglianti con altri cloruri metalloidici. Si produce allorquando si fa giungere una corrente di cloruro di cianogeno gassoso nel cloruro di boro li-

pentiamo nella quale si liquefà, mentre l'altro rimane liquido anche a + 15°,5 grado di calore in cui comincia a bollire. Non potrebbesi pertanto supporre che le differenze di stato fisico riscontrate tra l'uno e l'altro derivino da qualche tenue quantità di materia estranea in taluno dei due, per cui si acquisti proprietà simili, come l'acido benzoico, per qualche centesimo di materia resinosa aderente, mentre diventerebbe qualche carattere? Nè sarebbe da farne le maraviglie, dacchè abbiamo veduto che lo stesso cloruro di cianogeno liquido non lavato si trasforma prontamente nel polimero $C_3N_3Cl^3$, mentre si conserva inalterato quando è puro.

Cloridrato di cloruro di cianogeno o cloridruro di cianogeno, $C_2N_2H^2Cl^2$. — Si ingenera nella reazione tra il cloro e l'acido cianidrico, il quale poi, procedendo più innanzi, si ottiene il cloruro di cianogeno liquido, vedi più sopra. Wurtz lo considera come una mescolanza od una combinazione instabile di acido cianidrico e di cloruro liquido di cianogeno.

È un liquido incoloro, limpidissimo, che irrita vivamente gli occhi e i bronchi, svolge un odore gagliardo di cloruro di cianogeno, ed è accompagnato da densità di vapore volatile. Bolle a circa 20°, e si ossidia lentamente entro una mescolanza di etere e di acido carbonico solido. Quando è puro si conserva a lungo senza colorarsi e depone dei cristalli. Lievemente si scioglie nell'acqua, e la soluzione precipita il nitrato d'argento. Con molt'acqua si scompone, separandosi l'acido cianidrico. Col cloro secco si scinde in acido cianidrico e cloruro di cianogeno solido, col bromo produce una massa semisolida, che scaldata blandamente svolge bromuro di cianogeno, ed a calore più forte dà del cloruro di cianogeno solido.

Cloruro di cianogeno solido, C_2NCl^3. — Fu scoperto da Serullas nel 1827, che lo credette un bicloruro di cianogeno. Liebig posteriormente ne determinò la vera natura.

Si ingenera dalla trasformazione spontanea del cloruro di cianogeno gassoso e da quella del liquido, non pure dall'azione del cloro in combinazione operando sul solo sull'acido cianidrico anidro o sul cianuro di mercurio umettato, dallo scaldamento del solfocianato di potassa nel gas cloro, dallo stesso del pentacloruro di fosforo sull'acido cianurico secco.

Per prepararlo uno dei modi migliori è quello di far gorgogliare del gas cloro nell'acido cianidrico acquoso, come fu detto parlando del cloruro di cianogeno liquido, e distillare la strato superiore che rimane nella storta, senza previa purificazione. Il cloruro liquido che passa si trasforma entro 24 ore in cloruro di cianogeno solido. Wurtz.

Liebig insegnò di condurre una corrente di gas cloro secco sul solfocianato di potassa scaldato, con che s'ingenera, oltre al prodotto cercato, del cloruro di solfo. Verso la fine dell'operazione il cloruro di cianogeno si sublima in aghi lunghi e trasparenti, mentre un'altra porzione dissolta nel cloruro di solfo. Si raccoglie la parte cristallizzata, e si sublima per una seconda volta in recipiente nel quale è avviata una corrente continua di gas cloro secco. Non se ne ritrae che da 4 a 5 per 100 del solfocianato adoperato, perchè ne rimane sempre e sciolto e imbrattato dal cloruro di solfo.

Si può anche l'Erset, esponendo ai raggi solari del cianuro di mercurio in lento passo di gas cloro, si forma una sostanza cloro, la quale tenuta in recipiente vegetato a lampada si converte con tempo in cloruro di cianogeno solido.

Bolstein l'ottiene mescolando 1 parte di acido cianurico perfettamente secco con circa 6 p. di pentacloruro di fosforo e distillando il prodotto raccolto nel contenitore consta di ossicloruro di fosforo liquido, contenente del cloruro di cianogeno in soluzione. Si tratta con acqua che decompone l'ossicloruro di fosforo, onde se precipita il cloruro di cianogeno solido, che si lava con acqua, indi si raccoglie su filtro, e si scioglie nell'etere per averlo cristallizzato. Per tal modo riesce puro. Per essere certi della purezza fa d'uopo che si operi su proporzione alquanto notevole di acido cianurico. Potrebbesi anche eseguire l'operazione in recipiente chiuso, a temperatura di 150 a 210°, ma il prodotto riuscirebbe meno copioso (Bolstein).

È in aghi bianchi e splendenti, dal peso specifico di 1,320, bolle a 140° in un liquido limpido e incoloro, il quale bolle a 190°, ed il vapore ha densità di 6,35 rispetto all'aria (il calcolo darebbe 6,385), di 89,782 rispetto all'idrogeno (il calcolo 90,25). A temperatura ordinaria spande debole odore, ma scaldando si fa acutissimo e somiglia a quello del cloro, accendendo la tosse. Ha sapore aggrediente, che non è disgiunto dal odore. Basta mettervi 5 centigrammi in soluzione d'etere nella tosse di un coniglio perchè muoia subito asfissiato.

Si scioglie nell'acqua a freddo, senza decomposizione da prima, ma se lasciasi in via decomponendosi lentamente a temperatura ordinaria, più sollecitamente al grado della bollitura, immediatamente se aggiungasi un alcale, formisi a prodotti dell'acido cianurico e dell'acido cloridrico.

$$\underset{\text{cloruro di cianogeno solido}}{C^2Az^2,Cl^2} + \underset{\text{acqua}}{3HO} = \underset{\text{acido cianurico}}{C^2Az^2,HO^3} + \underset{\text{acido cloridrico.}}{3HCl}$$

È solubile con agevolezza nell'alcole e nell'etere, d'onde è precipitato parzialmente dall'acqua. Se adoperasi alcole assoluto, rimane inalterato, se alcole idratato, si scompone in breve, con forte svolgimento di calore, in gas cloridrico, deponendo acido cianurico in cristalli cubici al fondo del liquido.

Quando si fa bollire con ammoniaca ed alcool impiegato sale ammoniaco e cianoferrato ammonico, se abbiamo l'acqua è solvente e non l'alcool produce della cianoferrammide. In questo caso si forma assorbendosi calorico, mentre si fa arrivare una corrente di gas ammoniaco mescolato col detto cianuro di cianogeno polverizzato.

Facendolo agire col potassio, rimane decomposto, e se ne ha cianuro e cloruro di potassio. La reazione avviene con svolgimento di calorico e di luce.

Cloro cianoarsenico. — Nome che si dà ad un liquido oleoso che si forma per l'azione del cloro sopra vari composti cianici, col concorso della luce solare.

Si prepara facendo una miscela concentrata di 5 gr. di cianuro di mercurio versandola in un fiasco di 1 litro o pieno di gas cloro, che si mette al sole. Entro un giorno o due compariscono ad apparire goccioline di un liquido che fluiscono lungo le pareti del recipiente, ed a termine di quattro ore la reazione è compiuta. Nella luce diffusa succede più lenta e non va fino a termine. Si ingenerano dell'acido cloridrico, del cloruro di mercurio, del cloruro di cianogeno gassoso, dell'azoto e dell'anidride carbonica. Si separa mediante dell'acqua l'olio formatosi, e si conserva in tubo sotto uno strato d'acqua.

Berzelius lo considerò come una mescolanza di cloruro di cianogeno liquido, di cloruro di carbonio e di cloruro d'azoto. Dumas, sottoponendolo all'analisi, vi trovò 10.6 per 100 di carbonio, 0.4 di azoto, 75.6 di cloro, e ne dedusse la formula $C^4Az^2Cl^{14}$.

È di color giallo più pesante dell'acqua, di sapore zucchero, di odore molto pungente e che eccita la lacrimazione e la tosse. Quando sia preparato di recente non arrossa il tornasole e non precipita il nitrato d'argento. Scaldandolo bolle ad un grado poco minore di quello dell'acido solforico, lasciandone cadere una goccia sulla carta vi fa una macchia oleosa che si dilegua scaldando. È insolubile nell'acqua, ma si mischia nei alcole e nell'etere. Od umido o secco si scompone depositando cristalli di tricloruro di carbonio C^2Cl^6, scoppia quando si scalda ad alta temperatura.

Allorchè incomincia a bollire svolge dell'azoto non anidride carbonica, e distilla un liquido che depone dei cristalli di tricloruro di carbonio, il quale liquido è incolorito, limpido, più pesante dell'acqua, di odore molto irritante, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, ed avente il punto di bollitura a 85° grado che va sempre crescendo. Dumas gli assegna la formula $C^{10}Az^2Cl^{10}$.

Quando si scalda lievemente una mescolanza di olio cianoarsenico e di acido nitrico si hanno varii prodotti di decomposizione, tra cui del tricloruro di carbonio e un liquido incolorito molto volatile, di odore meno irritante che non quello dei due composti precedenti, e a cui Dumas attribuisce la formula $C^{12}Az^2Cl^{12}O^2$.

Cristalli cianoarsenici. — Per preparare tale composto si fa passare una corrente di cloro in una soluzione alcoolica di cianuro di mercurio e di acido cianidrico e si tiene fredda la soluzione in bagno di acqua. Il cloro del cianuro secco, si depone in copia di gas ammoniaco. Vi ha sprigionamento di calorico ed effervescenza di anidride carbonica, e nel liquido rimane cloruro di mercurio insieme con un composto particolare. Si tratta con acqua calda, che scioglie il sale ammoniaco ed il cloruro di mercurio e depone il nuovo corpo in aghi bianchi e splendenti. Qualora non si abbia cura di raffreddare il liquido durante la reazione col gas cloro, non si depone più sale ammoniaco e si formano dei prodotti secondari.

Si può anche ottenere con più facilità gorgogliando lentamente del cloro in una soluzione alcoolica concentrata d'acido cianidrico, finchè il sale ammoniaco, prodotto dalla reazione, cominciasi ad apparire in cristalli, e si liquido svolge anidride carbonica con effervescenza.

È un composto cristallino, incoloro, limpido, fondibile a 120°, sublimandosi in parte, poco solubile nell'acqua fredda, meglio nell'alcole e nell'etere. È decomposto dalla potassa caustica con sviluppo di ammoniaca e formazione di una materia bruna. Si scioglie a caldo nell'ammoniaca acquosa, il cui si depone inalterato per raffreddamento. È similmente decomposto dagli acidi solforico e nitrico.

Stenhouse, analizzandolo, vi riscontrò 25.4 di carbonio, 3.0 di idrogeno, 10.3 di azoto, 56.0 di cloro, deducendone la formula $C^{10}H^{12}Cl^{12}Az^2O^2$. Gerhardt e Laurent corressero la proporzione dell'idrogeno, supponendo che corrisponda alla formula $C^{10}H^{10}Cl^{12}Az^2O^2$, per loro avviso l'anidride carbonica deriverebbe da una reazione secondaria, e i cristalli cianoarsenici sarebbero ingenerati mediante l'equazione

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O}_{\text{alcole}} + \underbrace{2CAzH}_{\text{acido cianidrico}} + H^2O + Cl^2 \quad \underbrace{C^{10}H^{10}ClAzO^2}_{\text{cristalli cianoarsenici}} + \underbrace{AzH^4Cl}_{\text{cloruro d'ammonio}}.$$

Supposero ancora, a norma della formula proposta, che i cristalli cianoarsenici possano decomporsi, col concorso dell'acqua, conforme all'equazione

$$\underbrace{C^{10}H^{10}ClAzO^2}_{\text{cristalli cianoarsenici}} + HH^2O = \underbrace{C^4H^2O^4}_{\text{acido cianico}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O}_{\text{alcole}} + \underbrace{AzH^4Cl}_{\text{cloruro ammonico}}.$$

Cianogeno e bromo — Il cianogeno ed il bromo formano il bromuro ($CAzBr$) scoperto da Serullas nel 1827, indi studiato da Liebig nel 1829 e poi da altri.

Si prepara, secondo a Serullas, con 1 parte di bromo versata su due p. di cianuro di mercurio, in storta tubulata, ed in cannello di vetro chiuso al fondo, tenendo l'una e l'altra immersa nel ghiaccio, nella reazione si svolge molto calore e il bromuro di cianogeno si sublima in cristalli aghiformi. Quando si opera entro storta, se dopo la reazione si scalda lentamente il bromuro di cianogeno passa dal collo nel collettore che dev'essere refrigerato.

Liebig integrò il versare a poco a poco del bromo nell'acido cianidrico acquoso immerso in mescolanza frigorifera, agitando col bromo, finchè il liquido mostra di scolorirsi. Se depongono cristalli che si raccolgono, si lavano freddo, e di sotto di 0° si spremono fra carta bibula e si sublimano a blando calore, rimane a residuo dell'acido bromidrico.

Secondo a Mascheriti, si prende una soluzione acquosa di bromo in cianuro ben raffreddata e vi si imprigiona a goccie una soluzione di cianuro di mercurio nell'acido cianidrico, fino a scoloramento parziale. Si soggetta a lampada la bocca del tubo, e si immerge pel fondo nell'acqua calda, il bromuro di cianogeno si sublima nella parte di sopra.

Longino preferisce di versare una soluzione di cianuro di mercurio (1 p.) nell'acqua (2 p.) entro storta fredda a 0°, aggiungendole a goccie del bromo finchè quasi tutto il cianuro sia decomposto. Si chiude e smeriglia la tubolatura della storta, la quale si trasporta in bagno marina da 60 a 65°, il bromuro di cianogeno si sublima, parte in cubi, parte in aghi. Dal collo della storta indi si fa passare in collettore raffreddato, ove tutto cristallizza in aghi.

Sublimato di recente è in aghi, che si convertono in tubi opachi o trasparenti. Si fonde a 4° (Liebig), a 16° (Serullas) a 40° (Bineau), differenze inesplicabili, quantora non si abbia a più stati moleculari secondo il modo di preparazione. Ha odore pungente che provoca una lagrimazione abbondante e sapore amarissimo. Il vapore ha una densità trovata da Bineau 3.607 (calcolo darebbe 3.6745) riguardo all'aria, di 51.006 (il calcolo 51.96) rispetto all'idrogeno. Basta ad un grado minore che l'odore di cianogeno, a + 15° volatilizza.

È solubile facilmente nell'acqua e nell'alcole, ma soluzione acquosa non arrossa il tornasole, ma la scolorisce, coll'acqua sviluppa un idrato cristallino alquanto meno bollente del composto anidro.

È venefico ed è pericoloso da respirare. Si contagia in soluzione acquosa necessiti tosto un consiglio.

Quando se ne evapora rapidamente la soluzione acquosa si ricava mescolando 2 molecole d'acqua, la cianidrato carbonica e bromuro d'ammonio.

È solubile senza che si scomponga negli acidi solforico, cloridrico e nitrico, coll'acido solforico si scioglie nell'acqua, ingenera gli acidi solforico, bromidrico e cianidrico. Cogli alcali caustici forma bromuro, bromato e cianato, ossia, in cambio del cianato, i prodotti che ne derivano, ammoniaca ed acidi carbonico. Coll'ammoniaca reagisce vivamente, e se ne ha bromuro d'ammonio e cianammide.

Cede il bromo al solfuro, e svolge cianogeno allorquando si fa passare sul metallo scaldato, cede pure del bromo al fosforo, se blandamente scaldato con esso, ma con decomposizione parziale, perchè il più rimane indecomposto. In soluzione acquosa, debitamente col mercurio si scalda in cianogeno libero e bromo, che cede al mercurio. Se, in soluzione acquosa si tocca da prima con solfato ferroso, indi con potassa e si tratta con un acido, formasi un precipitato verde, ma il precipitato non appare quando gli si aggiunga la potassa in sulle prime, poscia il solfato ferroso e, in ultimo, un acido.

Liebig ottenne non ha guari, il bromuro solido ($CyBr_2$) mediante del liquido ($CyBr$) facendo scaldare questo a 130-140° per otto ore, con eccesso, in tubo chiuso. È una polvere amorfa, incolora, insolubile nell'alcole e nella benzina, fondibile a 300°, e che bolle a grado maggiore, decomponendosi nella distillazione.

Cianogeno e iodio, ($CAzI$) — Fu scoperto da Davy nel 1816, e fu riconosciuto, come impurità, nell'iodio commerciale.

Serullas lo preparò mescolando rapidamente 1 p. di cianuro di mercurio con 2 parti esatte d'iodio, scaldando a mescolanza, e condensando il prodotto in un recipiente raffreddato. Il prodotto fu sublimato di nuovo, o al bagno marina od in raggi solari, per separarlo da un po d'ossido di mercurio che seco così trascinava. Per accertarsi che sia puro, si sciolga nella potassa e si tratta coll'acido nitrico, non deve precipitare ossido di mercurio.

Wöhler ottenne scaldando 254 p. d'iodio con 126 d'ossido d'argento il prodotto russo puro.

Mascheriti sciolse dell'iodio in una soluzione concentrata di cianuro potassico, e ne ebbe un doppio ioduro di potassio e cianogeno che cristallizzò e forse sublimato, ioduro di cianogeno puramente, allorchè lo sottopose a scaldamento.

L'ioduro di cianogeno cristallizza in aghetti lunghi e fissanti, simili marmo e barba di penna od a fiocchi di neve, dalle soluzioni eterea ed alcoolica si separa in piccole tavole quadrangolari, se poi l'alcole era non assoluto, ma di 80 centesimi, i cristalli sono a barbe di penna. È molto pesante, tanto che cade al fondo nell'acido solforico concentrato. Fonde a temperatura inferiore a 100°, e volatilizza indecomposto a temperatura ordinaria. Possiede odore acuto di cianogeno e d'iodio ad una volta; eccita copiosamente la lagrimazione. Ha sapore

[illegible] è molto velenoso. Se scaldato fortemente nell'acqua, o più nell'alcole, esplode ed alla [illegible] e fiori di [illegible] non [illegible] il termometro, ed [illegible] la carta [illegible] e non precipita i sali di argento nè platino, ferro, rame, zinco e piombo.

Gettato sui carboni ardenti, o passato in vapore entro canna [illegible], si scompone e svolge vapori d'acido. Lasciato a sè in soluzione acquosa per un certo tempo, si altera alquanto, perchè si vede che l'aria [illegible] diventa alquanto [illegible]. È lentamente decomposto dall'acido solforico concentrato, che lo colora di rosso e ne precipita iodio. Harpag aggiunge che, a tale effetto, occorre l'azione del calore. A freddo, l'acido cloridrico ed il nitrico lo scolorano inalterato; a caldo l'acido cloridrico lo scompone. Coll'acidrato solforoso non agisce; coll'acido solforoso acquoso forma gli acidi solforico, cianidrico e iodidrico; se l'acido solforoso è in troppa proporzione, si deposita iodio. Coll'acido solfidrico, oltrechè ingenera acido iodidrico, acido cianidrico, e precipita solfo libero, collo stesso reattivo, privato dell'umidità, si hanno acido cianidrico ed un iodure nero di solfo. Coll'acido iodidrico forma acido cianidrico e fornisce iodo libero.

Si scioglie nella potassa caustica, con produzione di cianuro, iodato e iodato potassico, assorbe lentamente il gas ammoniaco, e si muta in cianammide e iodure d'ammonio. L'acetato col fosforo succede vera reazione, sviluppo di calore, talvolta di luce, con formazione probabilmente di iodure di fosforo e di cianogeno libero. La soluzione acquosa, dibattuta sul mercurio, svolge cianogeno e produce iodato giallo, per mezzo di mercurio. Coll'ammoniaca in polvere reagisce con forza, e si ha iodure di iodammonio. Rimane al libero.

Cianogeno e solfo. Vedi SOLFOCIANOGENO.

CIANOGENO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEL). — Il cianogeno può rinvenirsi o libero o combinato, per ciò che spetta al cianogeno combinato, è trattato altrove (vedi CIANURICO ACIDO, DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA, e CIANURI, DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA); qui diremo soltanto del modo con cui si cerca il cianogeno e se ne determina la quantità allorquando si rinvenga in stato libero o gassoso.

Se il cianogeno si trova in una miscela gassosa, si farà passare il gas per una soluzione di potassa caustica, o meglio, si dibatterà colla detta potassa. Il sale assorbe il cianogeno e dà nascimento a cianuro e cianato di potassio, per ragione del cianuro formatosi può manifestare il cianogeno allorquando lo si aggiunge un poco di sale ferroso e si acidula con l'acido cloridrico, ne precipita del cianuro di Prussia. Ma può succedere che il gas cianogeno sia contaminato con vapore di acido cianidrico, e la mescolanza gassosa contenga solo dell'acido cianidrico. Se così fosse, la reazione designata non darebbe discernere se trattasi di cianogeno o di acido cianidrico. Tuttavolta, considerando che il solo cianogeno agendo colla potassa ingenera del cianato, oltre al cianuro, farà d'uopo di accertarsi se realmente esso [illegible] del cianato. A tal uopo si acidulerà con acido cloridrico la soluzione alcalina e si scalderà blandamente, l'acido cianico del cianato si scomporrà in acido carbonico ed in ammoniaca, la quale potrà essere riconosciuta con aggiungere nuova potassa, più soluzione fino a forte alcalinità. Un altro mezzo per separare il cianogeno dall'acido cianidrico consiste nello agitare la mescolanza gassosa, previamente ben disseccata, sull'acido di mercurio ben secco, questo fissa tutto l'acido cianidrico e non tocca il cianogeno, perchè non vi ne intervenga d'umidità. La mescolanza gassosa, privata dall'acido cianidrico, è poi fatta gorgogliare in soluzione di potassa, perchè il cianogeno vi rimanga assorbito.

Quando si abbia da determinare la quantità del cianogeno libero, si procederà come lo detto ar ora; cioè si separerà dall'acido cianidrico, posto che ne abbia in mescolanza, e si farà assorbire da una soluzione di potassa caustica. Avutosi così in istato di cianuro e di cianato, si riconoscerà la proporzione del cianuro formatosi, la quale corrisponde alla metà del cianogeno fissato dall'alcali, perchè l'altra metà si converte in acido cianico. Si può, a questo effetto, sovrassaturare l'alcali con acido cloridrico, e distillare a blando calore fino alla metà del liquido, l'acido cianico rimane decomposto, il cianuro formatosi svolge il suo cianogeno in istato di acido cianidrico che passa nello stillato con un poco di acido cloridrico. In allora si verserà una soluzione di nitrato d'argento nel liquido raccolto nel collettore, non che si avrà un precipitato misto di cianuro e cloruro d'argento, che si raccoglierà su feltro pesato, si lavorà, si seccherà a 100° e si peserà. Poscia si farà digerire nel acido cloridrico il precipitato, non che a poco a poco il cianuro è trasformato in cloruro. Compiuta la trasformazione, la quale ha d'uopo d'un certo tempo, si scalderà forte il prodotto ottenuto, che è di solo cloruro d'argento, e poi si peserà. Dalla differenza di peso fra questo e la mescolanza precedente di cianuro e cloruro d'argento si dedurrà quanto era il cianogeno che fu precipitato col mezzo del nitrato d'argento.

CIANOLO ($C^{44}H^{14}O^{2}$ (*olio gen.*). — Olio volatile che si produce per la fermentazione del panello delle mandorle amare spremute e di altri mandorli o semi di frutti che possono svolgere acido cianidrico. Per prepararlo si stia a bagno il panello e si stenda su feltro, rivoltandolo di tempo in tempo, finchè la massa incomincia a fermentare. Si distilla successivamente la massa fermentata e si raccoglie il liquido che passa, e che dapprincipio contiene non

piccola quantità d'acido acetico, entro collettore in cui fu versata soluzione di potassa caustica. Il cianolo sale a galleggiare in forma di goccioletta al di sopra del liquido, e dev essere trattato dapprima col cloro, indi rettificato colla potassa. Si può eziandio ottenere facendo fermentare la focaccia di mandorle con formaggio.

È un liquido oleoso e scalorito, dell'odore delle mandorle amare e di sapore acido e astringente, del peso specifico di 1,009, accensibile, bruciante con fiamma porporina, insolubile ne l'acqua. Esponendolo all'aria evapora lentamente senza alterazione. Non sarebbe decomponibile nè dalla potassa, nè dal cloro, bromo e iodio. Scioglie la canfora, la naftalina e la cera, e si mesce in qualunque proporzione coll'acido nitrico. Rossignon, che ne fece l'analisi, gli trovò 69,42 per 100 di carbonio, 10,54 d'idrogeno; 13,00 di azoto; 7,02 di ossigeno. Merita nuove ricerche.

CIANOTRICHITE (sin. *Lettsomite*, *Rame vellutato*) (*chim. min.*). — Si trova in druse di cristalletti capillari con apparenza vellutata. Talvolta è in globetti sferoidali. È di colore azzurrognolo. Trovasi a Moldawa nel Banato. Fu analizzato da Percy.

Acido solforico	14,12
Allumina	11,06
Perossido di ferro	1,18
Ossido di rame	46,59
Acqua	23,06
Materie insolubili	2,35

La *woodwardite* si può considerare come una varietà della medesima specie, resa impura da idrato di allumina e da altre sostanze. Si trova in tenui concrezioni botrioidali nella penisola di Cornovaglia.

Analisi di Church.

Acido solforico	13,95
Allumina	17,97
Ossido di rame	48,34
Acqua	18,48
Perdite	1,26

CIANURAMMICO ACIDO. *Vedi* AMMELINA *ed* AMMELIDE.

CIANURATI (*chim. gen.*) — L'acido cianurico è triatomico e tribasico, per cui può dare origine a tre serie di sali, mono-, bi- e trimetallici, secondo le formole:

$$\underbrace{C^3Az^3O^3,H^3}_{\text{acido cianurico}},\quad \underbrace{C^3Az^3O^3,Me'H^2}_{\text{cianurati monometallici}};\quad \underbrace{C^3Az^3O^3,Me'^2H}_{\text{cianurati bimetallici}};\quad \underbrace{C^3Az^3O^3,Me'^3}_{\text{cianurati trimetallici.}}$$

Tutti i cianurati sono cristallizzabili, e quelli puro che si ottengono per precipitazione mostrano forma cristallina quando si osservano col microscopio. Trattandoli cogli acidi cloridrico o nitrico si decompongono con separazione di acido cianurico. I cianurati alcalini si risolvono, per opera del calore, in acido cianico, cianato d'ammoniaca, anidride carbonica ed azoto con un residuo di cianato metallico: essi sono facilmente solubili nell'acqua, ma gli altri cianurati sono o insolubili o lievemente solubili nell'acqua.

Trattandoli col percloruro di fosforo danno origine a cloruro di cianogeno gassoso.

Cianurato monopotassico, $C^3Az^3O^3,KH^2$. — Si prepara mescendo ad una soluzione bollente e satura di acido cianurico una quantità insufficiente di potassa per neutralizzare l'acido. Si può anche ottenere aggiungendo a poco a poco dell'acido acetico o del nitrico ad una soluzione concentrata di cianato potassico, ovvero torrefacendo all'aria del prussiato giallo, digerendo il prodotto con tenue quantità di acqua e poi precipitando a freddo la soluzione coll'acido cloridrico, e facendolo ridisciogliere coll'acido bollente d'onde cristallizza. È in cubi bianchi splendenti, poco solubili, di reazione acida. Scaldandoli si fondono, senza annerire, in cianato di potassa e acido cianico in vapore che si condensa in cianelide. Fondendone 1 atomo con 2 atomi di idrato potassico si ottengono 3 atomi di cianato di potassa.

Cianurato bipotassico, $C^3Az^3O^3,K^2H$. — Si aggiunge della potassa al sale precedente e si precipita con alcole. Cristallizza in aghetti bianchi: sciolto ha reazione alcalina e si decompone dopo qualche tempo in potassa e cianurato monopotassico. È ridotto eziandio in sale monopotassico dall'acido acetico. Scaldandolo si sdoppia in cianelide e cianato di potassa.

Cianurato di soda. — Non è cristallizzabile ed è solubilissimo nell'acqua.

Cianurato monoammonico,

$$C^3Az^3O^3,AzH^4,H^2+H^2O.$$

Cristallizza in prismi bianchi splendenti, che sfioriscono all'aria, perdono ammoniaca allorchè sono scaldati, si sciolgono scarsamente nell'acqua e la soluzione ha odore d'ammoniaca.

Cianurato monobarytico,

$$(C^3Az^3O^3)^2Ba'H^4+2H^2O.$$

Si forma con aggiungere a goccie a goccia dell'acqua di baryta ad una soluzione calda e torbida di acido cianurico, fino a che il precipitato sia ridisciolto. Si lascia il liquido per alcune ore tra 60 e 70°, si filtra, si evapora e si ha il sale in prismetti trasparenti, che perdono parte dell'acqua a 200° e diventano anidri e di un bianco latteo a 280°.

Cianurato bibarytico, $C^4Az^3O^3BaH + \frac{1}{2}H^2O$ — Si ottiene aggiungendo ammoniaca ad una mescolanza di acido cianurico e di cloruro di baryo in soluzione bollente, ovvero aggiungendo dell'acqua di baryta in eccesso ad una soluzione calda di acido cianurico. Precipitato bianco polverosa formato di cristalline microscopici, che a 200° perdono l'acqua di cristallizzazione, e a più alta temperatura svolgono ammoniaca, acido cianico, e lasciano rimasta di baryta fusa.

Cianurato di calce. — Si ha in cristalli mammellonari ed è facilmente solubile nell'acqua. Possiede sapore amaro e pungente, si fonde a blanda calore e si solidifica nel raffreddare in una massa gialognola dell'aspetto della cera. Contiene 8,6 per 100 di calce.

Cianurato di rame. — Torna difficile di ottenerlo un sale definito, poichè nei diversi modi di prepararlo si ottengono dei prodotti diversi per aspetto e proprietà. Quando si aggiunge del nitrato rameico, precipitato di fresco, ed a poco per volta, ad una soluzione calda di acido cianurico, finchè ne sia satura, si ha un liquido limpido, il quale raffreddando depone un precipitato cristallino verde azzurro, che a 100° passa all'azzurro violetto e a 250° perde 9 per 100 di acqua, acquistando un bel verde simile a quello del ossido di cromo puro, un sale basico. Quando si scioglie nell'acqua del cianurato di ammoniaca cristallizzato e si versa in una soluzione di solfato di rame, se ne ha un precipitato amorfo di un azzurro verdognolo, il quale scaldandolo diviene cristallino, molto dapprima all'azzurro, e poscia al verde, non contiene ammoniaca, bensì dell'acido solforico come costituente essenziale. In ultimo, quando si hanno in soluzione calda e satura acido cianurico e acetato di rame e si bolle per certo tempo, si forma un precipitato verde contenente dell'acido acetico in combinazione.

Cianurato di rameammonio,

$$C^4Az^3O^3,H\,Cu(Az^2H^3)^2 + H^2O.$$

Si ha una soluzione di acido cianurico nell'ammoniaca molto diluita, mettendovi acido cianurico a saturazione, si fa un altra soluzione di solfato rameico nell'ammoniaca diluita, e si mescolano i due liquidi dopo averli scaldati, per raffreddamento il nuovo composto si depone in cristalli, che possono lavarsi con acqua, poichè si sciolgono appena. È in prismi di quattro facce, a rombo diedro, violacei, inalterabili, poco solubili nell'ammoniaca. Scaldandolo a 100° perde ammoniaca, a 250° passa a un colore verde d'olivo, perdendo 14,25 per 100, a più alta temperatura diviene rapidamente giallo, prende fuoco e fornisce un residuo di ossido di rame.

Se nella preparazione del sale descritto l'ammoniaca è messa in eccedenza, ma non troppo, e i liquidi sono mescolati al punto di bollitura, si forma un precipitato cristallino di un bel colore di fiori di pesco che è pure un sale cuprico ammoniacale, solubile in azzurro nell'ammoniaca, d'onde si depone in cristallini di un azzurro di smalto, e che passa al colore dei fiori di pesco esponendolo all'aria con perdita di ammoniaca.

La terza sale cuprico ammoniacale, di colore verde cupo, si ottiene scaldando il cianurato di rameammonio a 250°, la cui formola non fu ben determinata.

Wardemann ottenne un sale di color viola precipitando una soluzione di acido cianurico in un eccesso di ammoniaca, versata in una soluzione ammoniacale di solfato rameico; è insolubile nell'acqua fredda, lievemente nell'ammoniaca.

Cianurato tripombico, $C^4Az^3O^3Pb^3 + 3H^2O$ — Non si conosce altro cianurato di piombo che il presente, e si forma quando si versa una soluzione bollente di acido cianurico in una soluzione calda di acetato neutro o meglio di acetato basico di piombo, passati alcuni secondi, si depone coll'aspetto di un precipitato bianco. Si ottiene eziandio quando si fa bollire del carbonato di piombo precipitato di fresco con una soluzione satura di acido cianurico, adoperata in grande eccesso.

Precipitato pesante, di colore gialognolo veduto in massa e che, osservato con microscopio, mostra di essere formato di prismetti trasparenti con facce terminali oblique, uniti a gruppi simili a foglie di felce, ovvero a due a due. Scaldandolo comincia a perdere dell'acqua combinata a 240°; a più forte calore ne perde una porzione insieme con ammoniaca, elevando di più la temperatura, si scompone fornendo del protossido di piombo puro, scaldato in corrente d'idrogeno lascia piombo metallico e rigenera cianuro d'ammonio e urea.

Cianurato bargentico, $C^4Az^3O^3,H\,Ag^2$ — Si prepara o col carbonato d'argento precipitato di fresco e bollito in soluzione di acido cianurico, ma non da saturarlo completamente, o mescolando una soluzione bollente di acido cianurico con acetato di soda ed aggiungendovi a goccie una soluzione diluita e bollente di nitrato d'argento a questa in eccesso, o stillando a goccie una soluzione bollente di nitrato d'argento, in modo che sia in eccesso, in soluzione di cianurato di ammoniaca, o finalmente (ed è il processo migliore) versando una soluzione calda di acetato d'argento in una bollente di acido cianurico.

Sale incoloro, in cristalli [illegible] e microscopici, insolubile nell'acqua, e che imbrunisce alla luce. A 200° non muta colore, sebbene perda un poco di peso, a più forte calore diviene giallo di cannella senza perdere allora de' suoi elementi;

elevando ancora la temperatura si fa violacea, svolge acido cianico e fornisce un residuo di argento metallico. In atmosfera d'idrogeno a 100° si trasforma in un sale argentoso. Non è decomposto dall'acido acetico neppure concentrato, ma lo è dall'acido nitrico, col quale si discioglie rendendosi libero l'acido cianurico.

Cianurato triargentico, $C^3Az^3O^3,Ag^3+H^2O$. — Si prepara aggiungendo del nitrato d'argento ad una soluzione bollente di acido cianurico fatta in un eccesso di ammoniaca, bollendo il precipitato col liquido per un quarto d'ora, gettandolo su feltro e lavandolo con acqua calda.

È bianco e non annerisce esponendolo alla luce, consta di prismetti microscopici. È insolubile nell'acqua, bastevolmente solubile nell'acido cloridrico diluito, scaldandolo a 100° perde una parte dell'acqua combinata e si disidrata del tutto fra 200 e 300°. Quando è anidro assorbe acqua esponendolo all'aria.

Woehler osservò che scaldandolo a 100° comincia a perdere ammoniaca e questo fino a 300°, svolge ammoniaca pure colla potassa ma contribuendovi il calore, come fu notato da Debus. La sua formula perciò sarebbe $C^3Az^3O^3,Ag^3+AzH^3$.

Cianurato d'argentammonio,

$$C^3Az^3O^3,Ag^2(AzH^3)Ag(H^2)$$

Si ottiene facendo digerire del cianurato biargentico nell'ammoniaca caustica, ove si modifica in apparenza senza disciogliersi. Scaldandolo a 60° comincia a perdere ammoniaca, fra 200 e 300° è ridotto per intero in cianurato di argento.

Cianurato di argento e d'ammonio. — Il liquido bollente, d'onde si precipitò il cianurato triargentico, depone nel raffreddare una polvere bianca formata dal sale

$$C^3Az^3O^3,Ag^3 + C^3Az^3O^3,(AzH^4)^3 + H^2O,$$

il quale può essere lavato e seccato a temperatura comune senza che si scomponga. Si forma ancora mescolando soluzioni bollenti di nitrato d'argento e cianurato d'ammonio. Cristallizza in prismi microscopici molto piccoli, perde ammoniaca trattandolo colla potassa o scaldandolo a 100°. Tenuto per 2 ore a 250° svolge acqua ed ammoniaca, lasciando a residuo un nuovo sale

$$C^3Az^3O^3,Ag^3+C^3Az^3O^3,H(AzH^4)$$

il quale a più forte calore diventa violaceo e fumoso.

Woehler ottenne similmente dal detto liquido un altro sale, che conteneva 41,4 per 100 di argento dopo essere stato seccato sull'acido solforico. Era solubile nell'ammoniaca diluita e calda, d'onde si separò per raffreddamento.

Cianurato di argento e potassa. — Il cianurato di argento bollito con potassa caustica non è decomposto, ma fissa del potassio e forma un doppio sale, che si fonde, si decompone al calore, lasciando un residuo di cianato e carbonato di potassa con 60 per 100 di argento. Il sale $C^3Az^3O^3,Ag^3K$ ne dovrebbe contenere solo 55 per 100, onde si suppone che nel prodotto fosse in mescolanza del cianuro biargentico.

Cianurato di argento e piombo,

$$C^3Az^3O^3,AgPb + H^2O$$

Facendo bollire del cianurato di piombo con nitrato d'argento in grande esuberanza, finchè apparisca interamente alterato, e gettando su feltro, si ha il nuovo sale che rimane sul feltro. Dopo che fu seccato a 100°, riducendolo col mezzo dell'idrogeno, fornisce una lega di 45,94 per 100 di argento e 23,70 di piombo.

CIANURI (GENERALITÀ SUI) (*chim. gen.*). — I cianuri sono combinazioni del cianogeno coi metalli, e ve ne ha di semplici e di doppi, e ne' loro portamenti mostrano in parte le combinazioni corrispondenti dei corpi allogenici, tanto che nei Trattati di Chimica, secondo il sistema parlato, vogliono essere collocati insieme con essi.

Cianuri semplici. — Si formano per diverse maniere, le quali verremo qui designando.

1° Dirigendo una corrente di gas cianogeno sui metalli alcalini scaldati lievemente, la combinazione si effettua e ne risulta il cianuro corrispondente al metallo adoperato.

2° Si riesce allo stesso effetto procedendo come si disse, tranne che in cambio del cianogeno si fa uso dell'acido cianidrico, si svolge idrogeno libero.

3° Si hanno pure col gas cianogeno a torquando si conduce sugl'idrati e carbonati alcalini scaldati, tranne che ne nasce una mescolanza di cianuro e di cianato alcalino, operando per via umida, cioè cogli alcali in soluzione, si formano i prodotti nominati, ma insieme con essi apparisce una materia bruna che si crede paracianogeno.

4° Il gas azoto indirizzato sopra una mescolanza di carbone e di idrato potassico, od anche di carbonato, purchè si proceda al rosso bianco, si unisce direttamente col carbonio e dà origine a cianogeno che rimane fisso sul metallo, somigliante effetto si ha con un misto di carbonato di barita e di carbone, e il risultato riesce così facile ad ottenersi che ne ne trasse partito industriale.

5° Tra l'acido cianidrico e gl'idrati metallici si formano, per doppia decomposizione, dell'acqua ed il cianuro metallico corrispondente, se non che nel impedire la formazione di paracianogeno fa d'uopo che accuratamente si impedisca l'innalzamento della temperatura.

6° I cianuri alcalini sono ingenerati copiosamente allorchè si calcinano materie organiche azotate o il carbone azotato derivante da materie animali, insieme con taluno degli alcali fissi. Comunemente

l'industria si vale di questo metodo per la preparazione del prussiato giallo di potassa.

7° Se si calcina qualche materia, ovvero un materia con una materia organica, sia azotata o no, si produce del cianuro, purchè si trovi presente un metallo alcalino appartenente al nitrato od alla materia organica. Da ciò si spiega come si abbia del cianuro di potassio fra i prodotti della calcinazione del nitro col cremore di tartaro.

8° Se spingasi una corrente di gas ammoniaco sul carbone, la grafite od anche qualche corpo organico, al calor rosso si forma cianuro d'ammonio con sviluppo d'idrogeno libero, ovvero anche di gas delle paludi, stando alle osservazioni di Kuhlmann, il detto cianuro può anche pigliare nascimento da una mescolanza di gas ammoniaco e di ossido di carbonio condotti entro canna al calore bianco.

9° I cianuri dei metalli pesanti si formano per doppia decomposizione tra un cianuro alcalino e le soluzioni saline dei detti metalli. L'acido cianidrico può trasformare certi ossidi metallici in cianuri quando li incontri in istato di idratazione, in qualche caso anche se anidri, come per l'ossido d'argento.

10° Quei cianuri i cui sali metallici corrispondenti sono solubili nell'acqua, possono ottenersi colla digestione del cianuro d'argento nella soluzione del sale.

Proprietà e reazioni. — 1° I cianuri alcalini e quelli dei metalli terrosi sono solubili facilmente nell'acqua, mentre i cianuri dei metalli pesanti sono insolubili, fatta eccezione del cianuro di mercurio. I cianuri alcalini e quello di mercurio ed alcuni cianuri doppi si sciolgono facilmente nell'alcole, non se ne conosce di solubili nell'etere.

2° Varii cianuri metallici possono cristallizzare. Parecchi sono incolori, altri colorati variamente. Gli alcalini, quando siano in soluzione acquosa, danno reazione come gli alcali liberi. La quale seguita a manifestarsi quand'anche si aggiunga dell'acido cianidrico in grande abbondanza. Quanto al sapore, l'hanno amaro ed alcalino ad un tempo.

3° Allorchè si calcinano i cianuri alcalini, svolgendo l'aria e l'umidità, non soggiacciono ad alterazione, ma se intervenga l'ossigeno si convertono in cianati. Gli altri cianuri metallici sono decomposti dal calore, in guisa da fornire per residuo o il metallo libero, od un carburo metallico, od una mescolanza contenente del paracianogeno, qualcuno di essi, come i cianuri di mercurio e di argento a forte temperatura svolgono del cianogeno gazoso, quello di mercurio si risolve in metallo e in cianogeno libero, quello d'argento spinge una metà del proprio cianogeno in istato gazoso, mentre l'altra metà, trasformandosi in paracianogeno, rimane combinata col metallo.

4° Tutti i cianuri, se scaldati con intervento dell'acqua, vengono decomposti, quelli dei metalli pesanti svolgono rimanendo dell'ossido di carbonio, dell'ossido carbonico e del gas ammoniaco con un residuo di metallo libero, talvolta misto con un poco di carbone. I cianuri dei metalli alcalini, fatti bollire coll'acqua, fissano due molecole di questa e si scompongono in ammoniaca ed in formiato, come dall'equazione

$$\underset{\text{cianuro di potassio}}{CAzK} + \underset{\text{acqua}}{2HO} = \underset{\text{ammoniaca}}{AzH^3} + \underset{\text{formiato potassico}}{CHKO^4}$$

5° I cianuri mescolati col cloruro di potassio o sottoposti a percussione producono un forte scoppio. Fondendo un cianuro alcalino con un ossido metallico di facile riduzione ad esempio, gli ossidi di piombo, di rame, di antimonio e di stagno, rendono libero il metallo, e ciò è bello e vantaggioso, mentre il cianuro si trasforma in cianato. Si trae partito da tale reazione nell'analisi ferrumatoria, allorchè si separare certi metalli dai loro ossidi.

6° Cogli acidi minerali, in ispecie coll'acido cloridrico e coll'acido solforico, svolgono il loro cianogeno in istato di acido cianidrico. I cianuri alcalini in soluzione acquosa danno acido cianidrico anche cogli acidi deboli, per esempio coll'acido carbonico, di modo che quando si espongano all'aria, e siano privi di un eccesso di alcali, il loro acido cianidrico è spregiato lentamente dall'ossido carbonico atmosferico. Dall'altra lato l'acido cianidrico non decompone che i solfidrati alcalini e i sapeni in soluzione.

L'acido solforico concentrato e in eccesso decompone i cianuri metallici ad alta temperatura, in modo da formarne solfato metallico, solfato d'ammoniaca ed ossido di carbonio. L'acido nitrico concentrato e bollente li scompone tutti, convertendoli in nitrati e sprigionandone gas azoto ed anidride carbonica.

7° Il cloro gazoso scompone la maggior parte dei cianuri trasformandoli in cloruri metallici. Il cianogeno è sviluppato in istato libero, od in forma di cloruro di cianogeno, talvolta fluido, talvolta solidato, e ne cuoce anche una sostanza cloruro di color giallo, variano poi i prodotti a seconda della quantità del cloro agente, dell'intervento o mancanza della luce o dell'acqua, ovvero della natura del cianuro. Quando il cloro è condotto ad agire a grado a grado sui cianuri di piombo e d'argento, li converte in cloruri, ed il cianogeno che si fa libero non si unisce col cloro se non quando tutto il cianuro è decomposto. L'ipoclorito di calce in soluzione acquosa produce col cianuro d'argento un effervescenza gagliarda, svolge anidride carbonica, azoto ed un poco di cianogeno, senza che si sugeneri acido cianico.

8° L'acido sprigionato dai cianuri metallici o cianogeno o cianuro di cianogeno e produce cianuro metal-

lico. Quando si aggiunge ad una soluzione acquosa di un cianuro alcalino, ed a quello del cianuro di argento e del cianuro di rame, se svolge il cianogeno e forma sudore metallico. Dà origine a sudore di cianogeno ed a sudore potassico quando si introduce in una soluzione acquosa e bollente di cianuro di potassio. Aggredisce il cianuro di mercurio senza formazione d'sudore di mercurio e sudore di cianogeno.

9° Il nitrato d'argento versato nella soluzione di un cianuro vi induce un precipitato bianco caseoso, solubile nel cianuro di potassio, nell'ammoniaca e nell'ipposulfito di soda, solubile eziandio nell'acido nitrico concentrato e bollente, insolubile nel detto acido diluito. Annerisce alla luce meno facilmente del cloruro d'argento, ed è scomposto dal calore in metallo, cianogeno e paracianogeno.

10° Una soluzione di solfato ferroso-ferrico con altra di un cianuro, e con aggiunta successiva di acido cloridrico, forma un liquido di colore azzurro, il quale col tempo depone dei fiocchi di azzurro di Prussia. Tale effetto non succederebbe col cianuro di mercurio, che neppure precipita col nitrato d'argento. Quando si voglia scoprire il cianogeno nel composto mercurico, fa d'uopo aggiungervi dell'acido cloridrico e del ferro, acciò il mercurio sia precipitato, si tratti indi con potassa e si riscaldi di nuovo con acido cloridrico. Con ciò si ha la formazione dell'azzurro di Prussia.

11° Parecchi sali dei metalli pesanti, posti a digerire colle soluzioni acquose dei cianuri alcalini, ne sottraggono una parte di cianogeno, con cui formano un cianuro semplice o doppio, mentre il metallo alcalino rimane parzialmente in stato d'idrato. Questa singolare proprietà appartiene in ispecie al l'ossido di mercurio, il quale, fatto agire, per esempio, col cianuro di potassio, v'ingenera cianuro di mercurio e potassa caustica.

12° I cianuri dei metalli pesanti sono più stabili, in certe condizioni, che non quelli dei metalli alcalini. Taluno di essi, come i cianuri di zinco e di piombo, svolgono acido cianidrico allorquando siano trattati con un acido minerale diluito, come l'acido solforico, altri, ad esempio i cianuri di mercurio e di argento, non sono decomposti dagli acidi assegnati più sopra in soluzione acquosa, ma non resistono agli acidi idrogenati, quali il cianidrico e il solfidrico. Altri finalmente, ad esempio il protocianuro d'oro ed il protocianuro di ferro, non cedono all'acido solforico allungato, al cloridrico, al nitrico, perfino a temperatura dell'ebollizione.

13° I cianuri di certi metalli possono formare dei composti cristallizzabili cogli ossidi dei metalli medesimi, e possono eziandio combinarsi cogl'ioduri, bromuri e cloruri metallici, cogl'idrati e col cromato.

Cianuri doppii. — I cianuri dimostrano molta tendenza a combinarsi con altri cianuri, formando i cianuri doppii. I cianuri semplici, che sono insolubili nell'acqua, si congiungono comodamente ai cianuri alcalini, producendo dei composti cristallizzabili e solubili. I quali cianuri doppii possono essere distinti in due classi, in quella, cioè, dei *facilmente decomponibili*, e nell'altra dei *difficilmente decomponibili*.

Quanto ai primi, si avverta che, trattandoli cogli acidi minerali diluiti, lasciano che il loro cianuro alcalino si decomponga, e perciò si sprigiona dell'acido cianidrico, mentre precipita l'altro cianuro, che può essere di un metallo pesante. Eseguiscono per tale maniera i cianuri doppii d'argento e potassio, nichelo e potassio. Dall'agevolezza dei loro decomporsi non si deve argomentare che non posseggano una grande propensione ad ingenerarsi, perchè, per esempio, l'ossido d'argento decompone parzialmente il cianuro di potassio, per formare un doppio cianuro, come notammo di sopra che fa l'ossido di mercurio.

I cianuri non facilmente decomponibili resistono agli acidi diluiti, i quali si restringono a loro togliere il metallo alcalino, sostituendovi dell'idrogeno, tanto da avere un cianuro doppio d'idrogeno e del metallo pesante. Con ciò si ottengono gli acidi ferrocianidrico, cobaltocianidrico, cromocianidrico, platinocianidrico, aurocianidrico, ecc.

Quando siano aggredite cogli acidi minerali sufficientemente concentrati, soggiacciono ad una decomposizione più profonda, succedendo tuttavia, nel maggior numero dei casi, che la decomposizione si ferma ad un certo limite. Se a cagion d'esempio, si tratta il cianuro di ferro e di potassio col acido solforico, non se ne ha la trasformazione per intero in solfato di ferro, solfato di potassa ed acido cianidrico; ma la reazione avviene nel modo seguente:

$$\underbrace{K(FeCy^2,4KCy)}_{\text{cianuro doppio di potassio e di ferro o ferrocianuro di pot}} + \underbrace{3SH^2O^4}_{\text{ac. solforico}} = \underbrace{3SK^2O^4}_{\text{solfato di potassio}} + \underbrace{Fe^2Cy^6K^2}_{\text{ferrocianuro ferroso-potassico}} + \underbrace{6HCy}_{\text{acido cianidrico.}}$$

Tanto i cianuri doppii stabili quanto gl'instabili possono reagire per doppia decomposizione colle soluzioni saline dei maggior numero dei metalli, producendosi uno scambio tra i detti metalli e il potassio o il sodio dei cianuri. I precipitati che se ne ritraggono, partecipano delle qualità dei cianuri d'onde hanno origine, tanto che, per esempio, i precipitati che si formano col doppio cianuro di nichelo e di

potassio sono decomposti senza difficoltà dagli acidi diluiti, mentre non succede la stessa cosa per quelli che pigliano nascimento dal doppio cianuro di ferro e di potassio, cessando gli acidi come fa il detto doppio cianuro.

L'acido cianidrico agisce su parecchi cianuri doppi precipitando il metallo pesante in istato di solfuro, tale reazione essere facile quando si tratti del mercurio, del cadmio e dell'argento ed altre volte manca ed è soltanto parziale, come per lo zinco, ferro, cobalto, nicelo e rame.

Gli acidi non decompongono, neppure per via di ebollizione, i doppi cianuri contenenti un cianuro alcalino, in questi però quasi non si hanno che soli metalli pesanti: come il ferrocianuro di rame e l'azzurro di Prussia operano per tale maniera che una parte del metallo pesante è precipitato in istato di ossido, mentre si forma un doppio cianuro contenente dell'alcali, e insieme. La decomposizione spesso succede in guisa da dimostrare che nel doppio cianuro non vi esiste una parte del metallo combinata più intimamente della restante, onde si vede che il ferricianuro di ferro ed azzurro di Turnbull Fe_4Cy^{12}, quando si tratti con potassa non produce ossido ferroso e ferricianuro di potassio, ma del ferrocianuro di potassio e dell'ossido ferroso ferrico.

L'ossido di mercurio ed il solfato dello stesso metallo decompongono tutti i cianuri doppi, fatta eccezione dei platinocianuri: il ferrocianuro di potassio e l'azzurro di Prussia ad esempio, sono interamente trasformati in cianuro di mercurio con formazione di ossido o di solfato di ferro.

Tutti i cianuri che possono sviluppare dell'acido prussico per mezzo degli acidi diluiti, quali sono il cianuro di potassio, il cianuro doppio di nicelo e potassio ecc., riescono venefici; quelli che sono stabili a fronte degli acidi diluiti, come il ferrocianuro di potassio, non producono avvelenamento.

Per preparare i cianuri doppi si procede:

1° Saturando la soluzione acquosa di un cianuro alcalino col cianuro di un metallo pesante, ovvero, se questo fosse solubile nell'acqua, aggiungendovi tanto cianuro alcalino quanto è determinato dal calcolo.

2° Saturando la soluzione acquosa di un cianuro alcalino coll'ossido idrato del metallo pesante. Succede che parte del metallo alcalino si fa libero in istato d'idrato, cedendo il proprio cianogeno al metallo pesante, e ciò fino al grado occorrente perchè il doppio cianuro rimanga formato.

$$6KCy + Fe_2H^{6}O^{6} = K^4FeCy^6 + 2KHO.$$

3° Digerendo il cianuro del metallo pesante con una soluzione acquosa di un alcali, la quale cosa avviene una reazione opposta alla precedente.

$$3FeCy^2 + 2KHO = K^4FeCy^6 + 2FeH^2O^2$$

4° Si aggiunge una soluzione acquosa d'acido cianidrico in proporzione equivalente ad una monossidazione dell'ossido o carbonato del metallo pesante, e di un alcali o cianuro o carbonato, continuando finchè l'odore dell'acido cianidrico sia svanito dopo lunga agitazione ed a blando calore. L'acido carbonico è scacciato in totalità dall'acido cianidrico e l'ossido del metallo pesante si scioglie.

5° Si satura con potassa caustica o carbonato uno de' composti che l'acido cianidrico forma con certi cianuri dei metalli pesanti.

6° I platinocianuri si possono ottenere fondendo del platino col cianuro di potassio, parte di questo si scompone. Si separa cianuro di platino, si fa libero del potassio che si ossida per l'intervento dell'aria, e rimane indecomposta quella porzione di cianuro alcalino che si unì col cianuro di platino.

CIANURI (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEI) *chim. anal.* — Per scoprire il cianogeno nei cianuri metallici, in ispecie in quelli dei metalli alcalini e terroso-alcalini si comincia dallo scioglierli e poi si rende fortemente alcalina la soluzione. Si aggiunge una piccola quantità di un sale ferroso-ferrico e si scalda per qualche tempo, affinchè si formi del prussiato giallo. Dopo si sopraccarica col acido cloridrico. Si conosce che vi era cianogeno da ciò, che si forma un precipitato di azzurro di Prussia. Se il cianogeno è in piccola quantità, dapprima apparisce verde, ma col tempo depone un precipitato azzurro, ed esso rimane chiaro e giallo. Nei cianuri doppi, in ispecie in quelli che non sviluppano acido prussico per l'aggiunta di un acido diluito, fa d'uopo, a scoprire il cianogeno, che dapprima si fondano con carbonato di soda secco, indi si bolle con acqua la massa fusa e si esplora la soluzione con un sale ferroso-ferrico ed acido cloridrico, come fu già esposto. La scoperta del cianogeno negli altri composti cianici terrosi può difficile, poichè non è agevole di trasformare in cianuri i cianati, i solfocianati e i cianammidi, tuttavolta si possono ovviare col mezzo di reazioni che sono loro speciali: per es. si può riconoscere l'acido cianico dalla sua decomponibilità in ammoniaca ed acido carbonico allorchè si bagna con acqua, l'acido solfocianico dal colore rosso di sangue che produce coi sali ferrici.

I composti del cianogeno col cloro, col bromo e coll'iodo si possono riconoscere, mescolandoli dapprima con una soluzione di solfato ferroso e di potassa caustica, aggiungendo poi dell'acido cloridrico, con che si ha un precipitato verde.

Rispetto ai cianuri alcalici ed alle cianammide, come sarebbe la cianodiammide, non si ha modo di separare il cianogeno in maniera da poterlo riconoscere, tuttochè è solo per congettura che si creda che lo contengano. Allorquando, per es., si trattano negli alcali e negli acidi, danno origine ad ammoniaca,

ed il carbonio del cianogeno rimane in combinazione con un altro prodotto della reazione. Per es. la cianoferrotiammina trattata coll'acido cloridrico sviluppa cloruro d'ammonio e ferrocianuramide, ed il cianuro d'etile, trattato colla potassa, dà nascimento ad ammoniaca ed a propionato di potassa.

Per determinare quantitativamente il cianogeno contenuto nei cianuri, si hanno diverse vie, e la più seguita è quella di sottoporre il cianuro ad una combustione col mezzo dell'ossido di rame, come si fa per l'analisi elementare: il carbonio del cianogeno essendo ridotto in anidride carbonica e sapendosi che cento parti di questa equivalgono a 59,1 di cianogeno, dal peso dell'anidride carbonica si dedurrà quello del cianogeno contenuto nella combinazione.

Si può anche desumere dal volume dell'azoto ed anche dal rapporto di volume dei due gas, acido carbonico ed azoto, che deve essere nel rapporto di 2 ad 1.

Per eseguire l'operazione, si fa una mescolanza del cianuro con ossido di rame in eccesso e si scalda la tubo a combustione secondo le prescrizioni che furono indicate altrove per l'analisi organica (vedi ANALISI ORGANICA vol. 2° pag. 138). Se il cianuro non contenga dell'ossigeno non formano il capo tutte quelle cautele che sono indispensabili quando vi si è anche carbonio: la decarbonazione perfetta dell'ossido di rame ecc., bastando che si faccia decarbonare perfettamente l'anidride carbonica col mezzo del cloruro di calcio, dacchè è dal solo peso di essa che si desume la proporzione del cianogeno. E qui dobbiamo notare che nell'analisi dei cianuri a metallo alcalino o terroso alcalino non si riuscirebbe a risultati precisi qualora si facesse uso de l'ossido di rame e del cianogeno come mezzo di combustione, poichè una parte dell'ossido carbonico formatosi resterebbe fissa col metallo alcalino in stato di carbonato: in tal caso occorre che si adoperi del cromato di piombo in cambio dell'ossido di rame: facendo succedere alla colonna del cromato un certo tratto di ossido di rame e indi della torniture di rame metallico. Allorchè si analizza un cianuro che fu ben disseccato e mescolato coll'ossido di rame pure ben secco, e si trova che si svolge dell'acqua, si allora si dovrà desumere o che il cianuro conteneva acqua di cristallizzazione o che non era rimasto interamente spoglio dell'acqua igroscopica.

Anche col metodo di Wurtzentrapp e Will, così colla calce sodata mista col cianuro e con aggiunta di zucchero polverizzato, si può determinare il quantitativo del cianogeno desumendolo da la proporzione di ammoniaca a cui dà nascimento col proprio azoto. L'aggiunta dello zucchero è indispensabile, perchè senza di esso si svilupperebbe ammoniaca sola, lo sviluppamento della quale avverrebbe con troppa rapidità, e si correrebbe il rischio che il liquido acido, in cui l'ammoniaca si estingue, salisse entro il tubo dell'operazione. Cento parti di ammoniaca formatasi corrispondono a 152,24 parti di cianogeno.

Per certi cianuri si può determinare il quantitativo di cianogeno valendosi di un sale d'argento, e più comunemente del nitrato: tale è il caso dei cianuri neutri, semplici, sia che si abbiano disciolti, sia che si trovino in istato solido.

Quando il cianuro è in soluzione, vi si versa il nitrato d'argento puro disciolto, finchè s'ingrossi del precipitato indi si macerisce con un poco di acido nitrico. Quando è in istato solido, se ne prende un dato peso, vi si sopraffonde del nitrato d'argento disciolto indi dell'acqua, poscia un poco di acido nitrico. Fa d'uopo evitare che l'acido nitrico aggiunto non sia troppo abbondante, nè troppo concentrato, dacchè il cianuro d'argento è un tantino solubile in detto acido, e meglio quando si opera a caldo.

Se il cianuro fosse combinato ad un cianato, l'acido nitrico lo scomporrebbe svolgendone l'acido cianico, il quale rimane volatilizzato.

Posto che tutto il cianogeno sia per essere trasformato in cianuro d'argento, si dovrà riconoscere il peso di questo, a tale effetto si peserà un foglietto di carta, e vi si raccoglierà il cianuro che si laverà, si secherà a 100° e si peserà ecc. Si può anche far cadere il cianuro lavato entro crogiuolo di porcellana, tarato dalla umidità e calcinarlo al rosso per un quarto d'ora, sapendo la tara del crogiuolo, e ripesando dopo la calcinazione, si avrà il peso dell'argento lattoso libero dalla decomposizione del cianuro, d'onde si potrà desumere la proporzione del cianogeno in combinazione. Dal precedente non si forma paracianogeno, per cui il metallo si può sciogliere per mezzo dell'acido nitrico.

Il processo descritto può essere usato anche per alcuni cianuri doppi, ed in ispecie per quelli risultanti dalla combinazione del cianuro di potassio coi cianuri di nichelo, cobalto e zinco. Si prende una data quantità del doppio cianuro, si stempera in soluzione di nitrato d'argento, agitando di tempo in tempo e macerando: formato cianuro d'argento, si aggiunge acido nitrico, agitando poscia di frequente, si discioglie nell'acido la potassa coll'ossido del metallo del secondo cianuro: il cianuro d'argento da prima è colorato, ma dopo alcune ore, ed in ispecie per riscaldamento moderato, si fa bianco perfettamente. Lo si lascia a raccogliersi su filtro, si lava, si secca e si pesa. Dal liquido raccolto dalla filtrazione si precipita col acido cloridrico l'argento del nitrato che fu aggiunto in eccedenza, si filtra di nuovo e nel liquido si cercano la potassa e l'altro ossido metallico con metodi noti di ricerca analitica per moderni.

L'adoperamento del nitrato d'argento ferrocianato dato regolarmente per cianuri alcalini e pei doppi cianuri indicati, ma non si riscontrerebbe ad effetti simili qualora si volesse procedere sui cianuri semplici o doppi di altri metalli, come i cianuri semplici di ferro, rame, ecc., i ferrocianuri, i cuprocianuri ecc.

In questo caso si trae partito della proprietà che possiede l'ossido di mercurio di decomporre quasi tutti i cianuri semplici e doppi (e cobalticianuri gli ferricianuri), in modo che il cianogeno si fissa sul mercurio in istato di cianuro di mercurio, mentre rimangono i radicali metallici in condizione di ossidi. L'ossido di mercurio possiede tal forza decomponente da scomporre per intero il cianuro di potassio, da scomporre i doppi cianuri di ferro (solo solubili quasi insolubili, purchè si operi sulla materia finamente polverizzata e per un dì bollendo sufficientemente prolungata. L'ossido mercurico deve essere scevro di materie estranee e per più sicurezza, preparato a bella posta, trovasi che non importa se contenga una piccola quantità di sottossido, che così sempre riscontrasi nell'ossido di mercurio preparato colla calcinazione del nitrato.

Allorchè si decompongono coll'ebollizione i cianuri, i ferrocianuri ed i ferricianuri mista coll'ossido di mercurio, rimane un residuo insolubile di sesquiossido di ferro e di ossido di mercurio ecc., che non si può raccogliere su filtro perchè passa per della carta. Per ovviare all'inconveniente, si aggiunge a goccia a goccia un poco di acido nitrico al liquido torbido, dopo averlo fatto bollire per alcuni minuti, osservando che la reazione alcalina rimanga quasi estinta, ma non del tutto. Si agita il liquido ed in allora il sesquiossido di ferro che si trovava sospeso si raccoglie con facilità al fondo, e la filtrazione si può operare con facilità.

Allorchè non si adoperò il bicarbonato di ossido di mercurio per la decomposizione totale del ferrocianuro si vede che il liquido trattato coll'acido nitrico diventa azzurro. Fa duopo in questo caso ribollire con nuova quantità di ossido di mercurio.

La parte precipitata e indecomposta nella reazione, cioè il sesquiossido di ferro e l'ossido di mercurio ossidato, si raccoglie su filtro, si lava con acqua calda, indi si secca e si calcina in crogiuolo di platino, procedendo dapprima con precauzione tutto l'ossido di mercurio è scacciato e rimane il solo residuo il sesquiossido di ferro.

Nel liquido filtrato si contiene tutto il cianogeno in istato di cianuro di mercurio e la potassa.

È da avvertire che i cianuri avanti di essere sottoposti alla decomposizione coll'ossido di mercurio, devono essere secchi a 100° finchè non perdano più di peso, e questo per togliere l'acqua di cristallizzazione e l'igroscopica.

Nell'analisi dell'azzurro di Prussia, dopo che fu polverizzato finamente e seccato a 100°, si mescolano una parte d'azzurro a 4 o 5 di ossido di mercurio e si farà bollire finchè il colore del precipitato sia di un rosso di mattone cupo, mandando di tratto.

Qualora non si abbia a tener conto della potassa che l'azzurro contiene spesse volte in quantità precisa e variabile, si può anche prima farlo bollire con idrato di potassa, finchè sia trasformato in prussiato giallo e poscia operare col bicarbonato di mercurio.

Circa poi alla determinazione del cianogeno in istato di cianuro di mercurio quale esiste nel liquido, furono proposti diversi metodi tra i quali citeremo quello che fu indicato da Enrico Rose, come il più esatto.

Si prende il liquido contenente il cianuro di mercurio e vi si aggiunge in doppia parte del nitrato e del solfato d'argento sciolto nell'ammoniaca, indi tanto d'ammoniaca quanto basta perchè il liquido apparisca ben limpido. In allora vi si versa una soluzione d'idrogeno solforato, che dapprima v'induce un precipitato bruno il quale conviene rapidamente per agitazione, ed continua a versare a poco a poco nuova soluzione d'idrogeno solforato, finchè una goccia del liquido corrisponde si precipitata bruna con un mite di nero un torbido di perfetta bianchezza. Si filtra il liquido per separarlo dal solfuro, aspettando che l'odore dell'idrogeno solforato sia svanito, e vi si versa del nitrato d'argento, indi un poco di acido nitrico, con che si ottiene tutto il cianogeno in istato di cianuro d'argento insolubile e di una perfetta bianchezza. Volendosi determinare anche il mercurio, si farà dissciogliere il solfuro nell'acqua regia, evaporando con precauzione per scacciarne l'eccesso dell'acido indi si mette in opera l'acido solforoso per ridurre il metallo in istato di protocloruro insolubile. Taluno si vale anche del metodo volumetrico per determinare il cianogeno nei cianuri alcalini (vedi CIANURICO ACIDO (DETERMINAZIONE DEL) pag. 338), come pure pel ferricianuro e pel ferrocianuro di potassio seguendo nel secondo caso il metodo indicato da Rose. Si prende il ferrocianuro e vi si disciolgono 5 grammi in 250 centimetri cubi di acqua e di tale soluzione si fa il saggio mescolando 10 centimetri cubi e utilizzando una soluzione di permanganato di potassa di titolo conosciuto finchè il colore giallo del liquido sia passato al giallo rosso a questo contrassegno tutto il ferrocianuro è trasformato in ferricianuro, e dalla quantità del permanganato occorso si desume quella del ferrocianuro trasformato. Se poi si abbia del ferricianuro di potassio (perchè non contenga ferrocianuro), si farà bollire con potassa ed ossido di piombo, il ferricianuro si converte totalmente in ferrocianuro, si filtra il liquido e vi si opera col permanganato di potassa, come si esposto precedentemente.

Quando si abbiano cianuri semplici e cianuri doppi insieme, giova il metodo di Heinch, il quale è di grande semplicità. Consiste nel decomporre il cianuro coll'acido solforico e lo nitro, distillando e facendo giungere l'acido cianidrico che si svolge in una soluzione di nitrato d'argento. Ne precipita del cianuro d'argento che si raccoglie, si secca e si pesa. Anche il cianuro di mercurio è decomposto col detto processo, purchè si abbia l'avvertenza di aggiungere un poco di acido nitrico all'acido solforico adoperato per la reazione.

Ma nei cianuri non basta che si determini il cianogeno, dacchè fa duopo determinare anche i metalli con cui è combinato. Per ricercare col metodo accennato per le più che si distrugga il cianogeno, e parecchi cianuri, esaminati per lungo tempo in contatto dell'aria, rimangono destruttivi completamente rimanendo i metalli in istato di ossidi; se vi ha un cianuro alcalino, l'alcali è ridotto in carbonato. Frattanto è da avvertire che alla distruzione totale del cianogeno occorre spesso un calore forte e prolungato, e più forte e più prolungato qualora si sappia che per l'azione del calore si ha tendenza ad impedirsi del parziale cianogeno. Se adoprasi crogiuolo e cassola di platino, questa suole rimanere intaccata, in ispecie se vi hanno cianuri alcalini, inconveniente da non doversi dimenticare.

Meglio è valersi dell'acido solforico, con cui si aggiunge una tenue quantità d'acqua, per decomporre i cianuri metallici, colla certezza di sviscerare il cianogeno per intero. Si polverizza il cianuro, si scalda in cassola o crogiuolo grande di platino, coll'acido, seguitando a scaldare finchè non si sprigiona l'acidodina, ricordando che si è certi soltanto della decomposizione completa del cianuro allorchè l'acido libero sia svanito in totale.

Se i cianuri contengono basi forti, il residuo è un solfato, solubile od insolubile, con cui le basi si possono determinare; ma se contengono basi debili, e sole o miste con basi gagliarde, in detto caso il residuo può essere di solfato basico, di solfato neutro con ossido metallico, o di solfato acido con un sottosolfato (citiamo ad esempio i cuprocianuri, i ferrocianuri, ecc.). Sono i ferrocianuri alcalini, nel residuo si avrà del solfato alcalino con sottosolfato di sesquiossido di ferro, si sciorrà il residuo e dopo si tratterà con acido cloridrico finchè ogni resina disciolta, e si precipiterà con ammoniaca il sesquiossido di ferro, mentre nel liquido rimarrà i sali fusi, potassa e soda che sia.

Tutti i cianuri cedono all'azione decomponente dell'acido solforico, compresi il cianuro d'argento, quello di mercurio cede difficilmente, ma con perdita del metallo; tuttavolta la reazione può succedere regolare, e senza perdita qualora si usi il metodo di Heinch, descritto di sopra.

Per la arrecamento dell'acido solforico succedente taluno preferisce di aggiungere un po' di carbonato di ammoniaca alla materia fusa, seguitando a calcinare finchè nulla più si svolga. Con questo mezzo i metalli alcalini rimangono in istato di solfato neutro, e i metalli non alcalini restano in condizione di ossidi.

Così facendo per prossimo solubili od insolubili, rimane l'ossido di ferro separato interamente dalla potassa, e non si ha duopo di sciogliere il residuo nell'acido cloridrico e precipitare coll'ammoniaca, bastando la lacerazione con acqua a disgiungere la potassa dall'ossido di ferro.

In quei casi nei quali i cianuri rendono all'azione decomponente degli acidi, si usa il cloro e l'acqua regia per espellere tutto il cianogeno; si scalda il composto entro corrente di cloro, o si evapora con acqua regia, fino a secco. Se poi i cloruri sono tra quelli che soggiacciono a facile riduzione col mezzo dell'idrogeno, in allora si ha modo di ottenere il metallo libero a sua pesarlo. Così procedendo si può dosare l'oro, il platino, il palladio e l'iridio in cianuri doppi coi metalli alcalini; conseguito il cianuro doppio dal cianuro, si procede alla riduzione col mezzo dell'idrogeno, e lavando con acqua il metallo ridotto, si cede il cloruro alcalino che contiene intrappolato, mentre il metallo lavato e seccato si porta a pesare. La riduzione nella corrente d'idrogeno devesi operare a temperatura poco elevata, acciò non si sperda del cloruro alcalino per volatilizzazione.

La altra maniera di decomporre i cianuri consiste nel mescolarli col cloruro di ammonio e calcinarli in crogiuolo di porcellana coperto. La clorurazione dei metalli che sono combinati col cianogeno succede più facilmente che non sia col mezzo del cloro o dell'acqua regia. Così trattando i cianuri di ferro, di nicchelio, di cobalto, combinati col cianuro di potassio si può decomporli interamente, ma potrebbe succedere per taluno una certa perdita, quando cioè il cloruro formatosi tenda a vaporizzare per opera del calore.

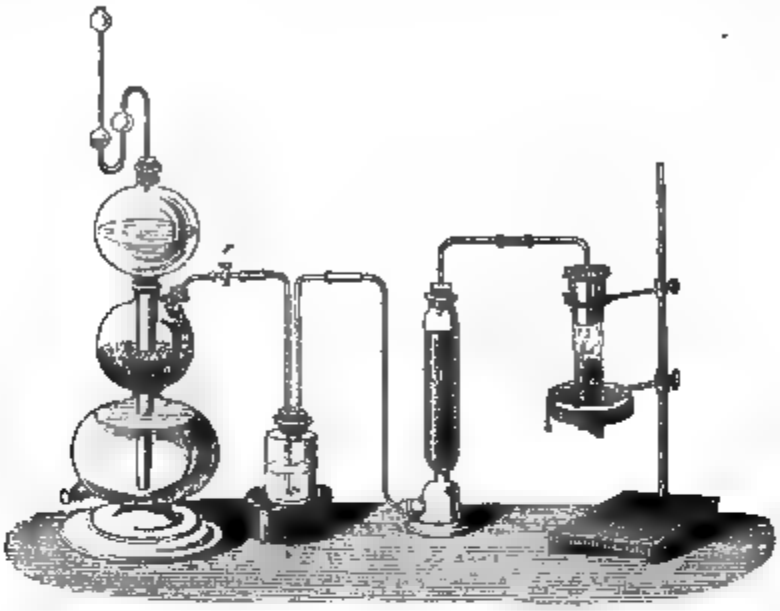
Per ovviare a tale inconveniente si ha uso dell'apparecchio rappresentato dalla fig. 31. Si compone di un recipiente A da cui si svolge dell'idrogeno, di una bottiglia di lavacro B, di un vaso disseccatore C, pieno di cloruro di calcio, del crogiuolo D, entro cui si fa la reazione, finalmente della lampada E per lo scaldamento del crogiuolo.

Versata nel crogiuolo la mescolanza del sale ammoniaco col cianuro, si scalda per un quarto d'ora il crogiuolo, entro cui si fa giungere l'idrogeno. Il potassio del doppio cianuro rimane in istato di cloruro e l'altro metallo resta in istato libero, per cui, lavandolo con acqua la massa raffreddata, si ha il cloruro alcalino disciolto ed il metallo

libero, che si scalda di nuovo in corrente d'idrogeno per indi pesarlo.

L'apparecchio di cui abbiamo dato la figura può servire anche per la riduzione dei cloruri derivanti dai cianuri dei metalli riducibili, come oro, platino, ecc., e di cui parlammo poc'anzi.

Figura 31.



CIANURI e CIANIDRICO ACIDO (*farm.*) — L'acido cianidrico e parecchi cianuri sono usati in medicina, e qui diremo quanto spetta alla loro preparazione (purchè non descritta altrove) e circa alle dosi con che si amministrano ed agli effetti principali a cui danno nascimento.

L'acido cianidrico delle farmacie si prepara col processo che fu dato da G. Pessina, come quello che fu ricevuto ed è seguito generalmente dai farmacisti pei bisogni della terapeutica.

Si prendono

Prussiato giallo di potassa . . .	gr.	90
Acido solforico a 66° B.	»	45
Acqua	»	60

Si versa l'acido solforico nell'acqua e si attende fino a tanto che la mescolanza sia raffreddata; a tal punto si versa a poco a poco entro storta tubolata, rimovendo finchè vi si stemperi il prussiato giallo, già polverizzato ed introdotto nella storta, che poi si chiude con buon tappo. Si pone la storta in bagno di sabbia, le si unisce un pallone che deve poi refrigerarsi di continuo con acqua, si uniscono le giunture con liste di carta spalmata di colla, e si lascia in quiete da un giorno all'altro. Trascorso il detto tempo, si scalda la storta, procedendo cautamente, e si distilla sino quasi a raccogliere tutto il liquido.

Si versa il liquido del pallone collettore in bottiglia a tappo smerigliato, e poscia si procede al dosamento quantitativo dell'acido cianidrico, affine di conoscerne il grado di concentrazione, e per indi aggiungere tant'acqua stillata che basti ad averlo del titolo di $^{1}/_{10}$ di acido anidro.

Occorrono cautele speciali ad evitare il pericolo di assorbire vapori dell'acido cianidrico per via di respirazione, perciò la necessità di unire accuratamente le giunture; di porre l'apparecchio sotto camino di buon tiratore; di travasare il prodotto in guisa da non respirare il vapore che ne esala. Fa d'uopo ricordare costantemente che si tratta di una sostanza la quale è venefica in alto grado.

Per riconoscere la proporzione dell'acido anidro nel prodotto distillato si dovrà valersi di uno dei metodi indicati in CIANIDRICO ACIDO (DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DEL), descritti a pag. 336 e seg., e per trasformare nel titolo voluto il prodotto stesso, si procederà come segue.

Suppongasi che dalla determinazione eseguita abbiasi ottenuto, per un assaggio sopra la quantità di un grammo

Acido cianidrico anidro	0,609
Acqua	0,391
	1,000

e se ne abbiano 20 grammi da ridurre al titolo di $^1/_{10}$, farà d'uopo moltiplicare 0,609 dell'acido anidro e 0,391 dell'acqua, ciascuna cifra per 20, e si riscriverà ne' numeri

Acido cianidrico anidro . . .	12,180
Acqua . . .	7,820

Siccome adunque i 20 grammi del prodotto contengono 12,180 di acido anidro, e questo deve corrispondere ad $^1/_{10}$ nell'acido al titolo stabilito, se moltiplicherò 12,180 per 9, e si avrà 109,620, che è quanto si deve, che si diluiranno i 20 grammi del prodotto col necessario d'acqua, perchè in ultimo vi siano 109,620 di essa. Ma, contenendone già 7,820, basterà che l'aggiunta dell'acqua sia di 101,80 così si otterranno da 20 gr. di prodotto e da 101 gr. e 80 centigr. di acqua stillata, un acido medicinale del titolo di $^1/_{10}$, conforme al uso.

Nulla diremo circa le proprietà fisiche e chimiche dell'acido cianidrico, e la facilità onde si altera e scompone quando è in certa condizione, e le maniere di conservarlo inalterato a lungo, perchè ne fu discorso in addietro (*vedi* CIANIDRICO ACIDO, *chim. gen.*), restringendoci a riferire che si propina nella dose di 5 a 8 goccie per una persona di 150 gr. di acqua, e che tuttavia, in ispecie nelle persone di squisita sensibilità nervosa, agisce con tale prontezza da abbisognare pronti rimedi affine di temperarne l'efficacia. A tale scopo furono proposte iniezioni di clore eseguite con cautela e bagni di acqua fragida applicati alla colonna vertebrale, con pannilini ben inzuppati, e che si rinnovano di frequente.

I medici lo considerano come sedativo del sistema nervoso, e se ne valgono per interno a combattere le nevralgie convulsive, i dolori cancrenosi, le tosse febbrili, la tosse asinina, le palpitazioni e le gastralgie isteriche, per l'esterno usano in lozione sulle ulceri cancrenose ed in certe malattie cutanee di molta sofferenza e di grande prurito.

In alcune farmacopee furono pubblicate alcune ricette affine di prepararlo estemporaneamente. Tommaso Clark diede la formola seguente:

Acido tartarico	p. 4,0
Acqua stillata	» 30,0
Cianuro di potassio puro	» 1,6

Si fa sciogliere entro ampolla l'acido nell'acqua, si aggiunge il cianuro a tosto si chiude; si agita e si tiene nell'acqua fredda finchè la reazione sia al termine, si depone bitartrato di potassa. Si decanta in bottiglia che si tura con tappo smerigliato, e si conserva.

Da Everett si ha l'altra ricetta

Cianuro d'argento	5,0
Acido cloridrico diluito	3,5
Acqua	34,0

Si dibatta in ampolla, si decanta e si filtra. L'acido cloridrico diluito consta di 1 parte di acido cloridrico concentrato e di 3 parti d'acqua.

Taluno preferisce l'acido cianidrico alcoolizzato, che si fa con 1 volume di acido anidro e 8 volumi di alcole.

Cianuro di potassio — Per averlo preparato ad uso medico, si dà la preferenza al processo di Wiggers, modificato da Soubeiran, e che differisce ben poco da quello proposto da Kraffts (*vedi* pag. 368). Si prendono

Prussiato giallo di potassa.	p. 100
Acido solforico monidrato	» 50
Acqua	» 70

Si polverizza il prussiato, s'introduce in storta tubulata, vi si versa l'acido già diluito coll'acqua e raffreddato, si macera per 24 ore, si arma la tubulatura della storta con un tubo di sicurezza in cui è dell'acqua inacidita, si piega la storta a rettorta, che è collocata in bagno di sabbia, e si fugge nella bocca del collo un covero che porta un canaletto ascendente lentamente, e piegato ad angolo nell'altro braccio, perchè entri orizzontalmente in canna di vetro, lunga da 30 a 40 cent., piena di cloruro di calcio fuso ed in pezzetti. La canna è adagiata su fornello oblungo come quello per l'analisi organica. Dall'altro lato, la detta canna porta un secondo canaletto che si piega ad angolo retto, e scende a tuffarsi in fiasco sottoposto, immerso nel ghiaccio, e contenente 40 gr. di potassa all'alcole, sciolta in 100 gr. di alcole di 95° c. Si scalda la storta, e si distilla finchè produce dei sobbalzi.

Si avverta che la soluzione della potassa nell'alcole deve essere fatta poco prima dell'operazione, acciò l'alcole non ne sia alterato, e che forse val meglio sciogliere la potassa fusa in 5 p. di acqua, e poi aggiungere 95 di alcole assoluto, decantando il liquido chiaro, dopo che depose, perchè così operando si è più certi che la soluzione rimanga incolora. Il cianuro, di mano in mano che si forma, si depone, si raccoglie gettando la pollaglia entro imbuto costantemente ammanto e pezzetti di vetro nel collo, si spreme fra carta bibula, si secca in istufa a blando calore, cioè, non oltre i 40 centigradi, e poi si fonde in crogiuolo di ferro tornito.

Quali ne siano i caratteri e proprietà si dirà altrove (CIANURO DI POTASSIO, *chim. gen.*); si usa come l'acido cianidrico, in dose di 1, 2 fino a 5 centigr., la soluzione conveniente per l'interno, a dose più elevata per l'esterno. Magendie ne faceva preparare il sciroppo con 1 p. di cianuro e 8 p. di acqua stillata. Per l'interno si applica a vincere le emicrania, le nevralgie, le affezioni spasmodiche, sciogliendone da 0,30 a 2,00 gr. in 30 gr. di acqua ed inzuppandone pezzo di tela.

Cianuro di mercurio. — Gli si attribuisce l'efficacia del bicloruro di mercurio e sublimato corrosivo, e può nocere, e fu consigliato in cambio di questo. È molto venefico.

Cianuro d'oro. — Usato come il cianuro dello stesso metallo.

Cianuro di zinco. — Si somministra contro la gastralgia, l'isterismo, e come antispasmodico e vermifugo, in dose di cinque a venti centigrammi. Oppermann, ad averlo puro, lo ottiene con una corrente di acido cianidrico in vapore condotta in una soluzione di solfato di zinco mescolata con un poco di acido acetico, ed aggiungendovi dell'acetato di soda.

Cianodrargirato d'ossido di potassio. — Si prepara versando una soluzione d'ossido di potassio in altra di cianuro di mercurio. Si depone il nuovo composto in pagliuole bianche, di sapore pertinace. Ne ne fa una soluto con 0,30 gr. di esso e 15 gr. di acqua stillata, e se ne propina una cucchiaiata, mattina e sera, per combattere le affezioni secondarie e terziarie della sifilide.

Prussiato giallo di potassio. — Raud lo propone come febbrifugo, amorandolo coll'area. Si prepara questa combinazione col mescere un soluto caldo e concentrato di 100 p. di prussiato ad altro, pur caldo, di 24 p. di urea. Si depone in lamine cristalline e si dà in dose di 1 a 2 gr.

Prussiato di ferro e ossido di Prussia. — Usato in America come febbrifugo, in quantità di 20 a 30 centigr., replicata due o tre volte al giorno, durante l'accesso febbrile.

Fu anche proposto come antispasmodico nell'epilessia, isterismo e corea, in dose di 30 gr. quotidianamente, ed esendo come astringente.

Prussiato di ferro e zinco. — Si prepara con lo seguente: 6 p. di solfato di zinco in 2000 p. di acqua stillata, e precipitando con soluzione di prussiato giallo di potassio in 200 p. di acqua. La proporzione del prussiato deve essere equivalente a quella del sale di zinco. Si raccoglie su feltro, si lava, si secca a blando calore, e si dà in dose di 10 centigr. nella nevrosi, epilessia e corea.

CIANURI E PRUSSIATI (FABBRICAZIONE INDUSTRIALE ED USI DEI). — Fra i numerosi composti del carbonio, hanno importanza reale quelli che risultano dalla combinazione di esso con uno o più metalli, sono certi cianuri semplici e doppi, di cui si trasse largo partito nelle arti e nelle industrie sia per loro colori vivacissimi e di sufficiente solidità, sia per la facoltà solvente rispetto a certi metalli, con che si preparano quei liquidi i quali per opera della corrente elettrica rendono il metallo disciolto o lo depongono puro e aderente sui pezzi e lavori che vi sono immersi, sia per le loro qualità riducenti, con cui si possono avvivare le superficie nelle saldature, sia per le applicazioni che si fanno nella fotografia ed in altri casi.

Quanto alle proprietà chimiche, ed al modo di ottenerli in istato puro, fu discorso largamente nella parte che si riferisce alla chimica generale, onde noi qui ci occuperemo soltanto della fabbricazione industriale e dei vantaggi che se ne traggono nella pratica.

Fabbricazione del cianuro di potassio

Processo di Liebig. — Fra i diversi processi che furono di tempo in tempo suggeriti per prepararlo industrialmente, quello che più è seguito fu immaginato da Liebig, e consiste nel prendere del prussiato giallo di potassa e nevvenente torrefarlo sopra lastre di ferro, affinchè perda l'acqua di combinazione. Ciò fatto, si rende in una polvere, e si mesce intimamente con 3 parti di carbonato di potassa puro e secco e 2 o 1 ½ di parte di carbonato di soda, parimente disacquificato. Si scalda in crogiuolo di terra refrattaria detta di Assia, od anche di ferro, entro fornello, fino al calor rosso scuro, e vi si getta a cucchiaiate la mescolanza salina di mano in mano che la precedente si va liquefacendo, e si continua a mantenere in fusione la materia a calore non troppo forte, tanto che immergendovi l'estremo di un bastoncello di vetro, la materia, che vi si attacca, apparisca bianca nel raffreddare senza essere bruna o grigiastra. A questo punto si toglie il crogiuolo dal fuoco, si agita la materia fusa con bastone di vetro, affine di mutare la precipitazione delle parti eterogenee, e si versa il liquido scolorito e trasparente sopra piatto di porcellana caldo, ove si rassoda. Nel fondo del crogiuolo rimane una massa grigia e spugnosa, la quale contiene ancora del cianuro e che dev'essere esaurita con acqua fredda, per aggiungervi del solfato di ferro e trasformare in prussiato quel tanto di cianuro potassico che contiene.

Si deve avvertire che il carbonato di potassa non contenga affatto di solfato, poichè questo contribuirebbe a trasformare una parte di cianuro in solfuro, ed è da preferirsi un crogiuolo di ferro ad uno di terra, perchè la silice di questa agirebbe sulla materia fusa e darebbe origine a silicato di potassa. La fusione non si spingerà troppo innanzi, cioè fino alla cessazione dello sviluppo gassoso, perchè il cianuro ottenuto sarebbe bigio, converrà pure percuotere leggermente gli spigoli del crogiuolo ad aiutare la deposizione delle materie ridotte nella reazione. Alcuni consigliano per la maggiore bellezza del prodotto, di lasciare la materia fusa per un crivello di fine maglia e di filo metallico scaldato in precedenza, raccogliendola in un recipiente di ferro, di argento o di porcellana ben lavigata. Qualora i sali adoperati nella operazione non fossero stati perfettamente puri, ovvero non mescolati nelle proporzioni esatte

che indicammo, si avrebbe una perdita di prodotto, dacchè una parte del cianogeno si decomporrebbe con sprigionamento di ammoniaca.

Wöhler osservò che l'ossigeno di una metà della potassa del carbonato si unisce con metà del cianogeno del cianuro di ferro appartenente al prussiato giallo di potassa e dà origine a cianato di potassa con altra porzione dell'alcali, nella reazione succede che il ferro si riduce e si separa in istato di una spugna metallica; mentre una parte del gas acido carbonico si sprigiona, ed altra è decomposta dal cianuro di potassio con formazione di ossido di carbonio e di carburo di ferro. Da ciò conclude che il prodotto fondo consta di una mescolanza di 7 atomi di cianuro e di 3 atomi di cianato di potassio; con questo però che la proporzione del secondo può essere anche maggiore, secondo il tempo in cui dura la fusione e l'affluenza più o meno libera dell'aria, sapendosi che il cianuro di potassio tende ad assorbire l'ossigeno atmosferico ed a convertirsi in cianato. Ora la consistenza del cianato col cianuro diminuisce il valore del prodotto, per cui si trovò opportuno di aggiungere alla mescolanza una certa quantità di carbone o di limatura di ferro durante la fusione, affine di agevolare la formazione del potassio e distruggere il cianato, sostituendo l'influenza perniciosa dell'aria.

Modo con che si fabbrica il cianuro di potassio da Harrs — Harrs di Birmingham, il quale ha una fabbrica in grande di cianuro, fornì alcune particolari circostanze pratiche seguite nella sua officina. Egli usa di prepararne di tre qualità: il *cianuro per l'oro*, che si adopera esclusivamente nella doratura galvanica, e che contiene il 90 per 100 di cianuro, il *cianuro per le argentature*, in cui se ne ha il 70 per 100, e il *cianuro comune* che si usa nella litografia ed in altre operazioni, e in cui non vi è oltre al 50 per 100. La fusione dei materiali si eseguisce entro robusto fornello di ferro a forma di arcuolo, della capacità di un ettolitro scarso, e solidamente circondato da un opera di mattoni, connessa con un camino elevato, affine di ottenere una corrente rapida quanto basta perchè la temperatura raggiunga il grado voluto e vi si mantenga. La fornace è provveduta di coperchio mobile, formato di più anelli, in modo che l'operaio possa levare quel di mezzo, affine di riconoscere il progresso dell'operazione col mezzo di una bacchetta di vetro, ad esser pronto ad estrarre la carica. La fig. 32 mostra la forma del fornello ad arcuolo e quella del coperchio. La quantità di materia che si carica è di circa 22 chilogr., e in la fornace si trova alla temperatura convenuta, la fusione si compie nello spazio di un ora. La materia fusa è tolta fuori col mezzo di un grande ramaiuolo di lamiera di ferro, e si versa in barre ben pulite della detta lamiera, nessuno dei quali ne contiene circa chil. 1,800. Raffreddata la massa, si spezza e si chiude in giare ed in altri recipienti opportuni.

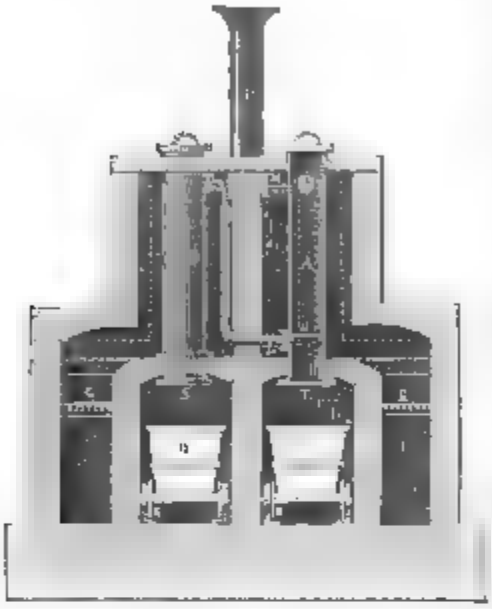
Figura 32.

Fabbricazione del cianuro di potassio col gas ammoniacale — I. V. Lucas prepara il cianuro di potassio facendo sciogliere 65 parti in peso di carbonato di potassa in sufficiente di acqua entro recipiente di ghisa ed aggiungendovi 115 parti di carbone di legno e di coke. Si scalda finchè l'acqua sia evaporata ed il carbone rimanga ben imbevuto del sale alcalino, indi si introduce in due storte cilindriche o verticali entro un forno, e congiunte fra di loro col mezzo di un tubo a condotto, per cui la parte superiore dell'una comunica coll'interno dell'altra. Si scaldano affine di scacciare tutta l'umidità contenuta nella massa carbonosa, ed anche a decomporre il carbonato alcalino, indi vi si introduce una corrente di gas ammoniaco allorchè sono già al color bianco. Il gas ammoniaco si estrae dal solfato di ammoniaca colla calce viva, scaldati in storta verticale, che o può essere collocata nello stesso forno, purchè disgiunta da un muro di separazione e munita un facciata a porta, ovvero può essere in un F-rno separato. Le storte sono di ghisa o di altra materia conveniente e di forma cilindrica, meno l'una accanto dell'altra, ed il forno deve avere tali dimensioni da portarle al color bianco, come notammo, e mantenervelo durante l'operazione. La fig. 33 mostra in sezione verticale come è ordinato l'apparecchio. La fig. 34 la mostra in taglio orizzontale. A e B fig. 34 sono le storte in cui si contiene la materia carbonosa e potassica. D è la storta da cui si svolge il gas ammoniaco. E E è il forno per lo scaldamento delle prime. F F quello per lo scaldamento della terza. C è un camino comune di sfogo ai prodotti della combustione dei due focolari E ed F e a quella parte di gas ammoniaco il quale, mancando dapprima dal condotto L L, passa al fondo della storta B, ne fetro attraverso la massa, entra nel condotto di comunicazione C per sboccare al fondo della storta A, e attraversandola sfuggire pel condotto M che mette bocca nel camino H. Cassette dei condotti è a chiavetta per regolare e interrettare a volontà la corrente del gas.

Allorquando l'operazione è a termine si fa cadere il rendino della storta D, aprendo il fondo K, entra il carro P e si raccoglie il contenuto delle storte A e B in una cassa di carbone posta sul carro P e si tirano fuori i due carri incendati camminare su guide di ferro fino sul piano R R. Il prodotto delle storte A e B, dopo che è raffreddato, si raccoglie in una cassa

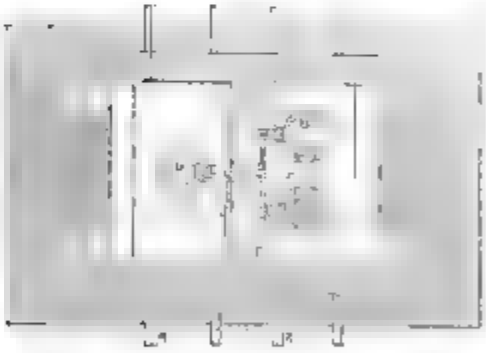
di ferro ben pulita e calda, e si decanta la porzione liquida in bacini di lamina di ferro, ecc.

Figura 33.



Collo stesso processo si prepara il prussiato giallo di potassa, del quale diremo più innanzi, procedendo come fu descritto, tranne che alla carica del carbone

Figura 34.



imbevuto di carbonato alcalino si aggiungono 5 parti in limatura.

Cianuro di potassio per l'argentatura e la doratura. — Knaffle, ad ottenere il cianuro di potassio, per uso principalmente della doratura ed inargentatura elettrica, rigettando affatto il cianuro commerciale, preferisce di sciogliere 2 parti di potassa caustica secca in 10 parti di alcole a 0,90, e indi far giungere in questa soluzione dell'acido cianidrico ottenuto colla distillazione di 4 parti di prussiato giallo di potassa con 3 parti di acido solforico concentrato, a cui si aggiunsero 7 parti di acqua per diluirlo. Il cianuro di potassio precipita in forma di una polvere bianca, che si getta immediatamente sopra un feltro, e indi (dopo che fu bene scolata) si lava due o tre volte con alcole di 0,90, si spreme con precauzione e si fa seccare in una stufa lentamente, quantunque a temperatura abbastanza elevata. La polvere fina quando è totalmente secca dev essere gettata a piccole cucchiaiate in crogiuolo di ferro fornito nell'interno e ben acido, tenendolo al rovente basso, e lasciandolo al fuoco finchè la materia appaia ben fluida, e, immergendovi un bastone di vetro, vi si attacchi un liquido limpido che si rappiglia, raffreddando, in una massa bianca e translucida. Si versa indi in bacino di ferro forbito a perfezione, e nel raffreddare rimane con aspetto bianco e di struttura cristallina translucida, somigliante alla canfora contiene 99 per 100 di cianuro puro (1).

Usi del cianuro di potassio. — Gli usi principali sono per preparare i liquidi argentatori e indoratori per via elettrica nella fotografia, come si dirà in luogo debito, ed in altre operazioni di conto minore. Wogel, per esempio, lo propose per le saldature metalliche, affine di togliere la patina di ossido che vi si forma di sopra ed impedire il contatto dell'aria, perchè il cianuro è più facilmente fusibile del borace, e perchè possiede un forte potere riduttore sui metalli ossidati. Ed è principalmente nelle saldature che non sopportano un calore troppo forte, ed in quella delle punte che sembra tornare più vantaggioso. A tale effetto si deve tenere in polvere entro boccetta di vetro, indi spanderlo sulle superficie che devono essere state lievemente inumidite. Quando si tratta di saldatore fortissime, consiglia una mescolanza del cianuro con borace, poichè, mentre questo agevola la riduzione, l'altro ne diminuisce la soverchia volatilità.

Un'altra applicazione del cianuro è quella per l'amalgamazione dell'oro. Si prendono le lastre o i bacini di rame su cui si vuole fissare l'oro per amalgamazione nell'estrazione del metallo prezioso, si forbiscono con sabbia ed acido nitrico, si lavano tosto con acqua pura e fredda e vi si stende di sopra una soluzione del cianuro e vi si applica immediatamente

(1) Un processo analogo a quello di Knaffle è descritto in *Cianidrica e cianuri usati in farmacia*. È poi da avvertire che il Knaffle non accenna alla necessità di rendere secco il vapore cianidrico, ed è un inconveniente, perchè se non fu condotto ad attraversare del cloruro di calcio secco, porta acqua con sè, e rende meno copiosa la precipitazione del cianuro di potassio, essendo che l'alcole si fa troppo diluito.

il mercurio con frequente vigorosa. Le lastre si coprono di una strata di mercurio, a cui aderiscono le molecole dell'oro di mano in mano che si passano sopra. Nei bacini si fa uso del cianuro per ogni carica di mercurio, e la proporzione diversifica conforme alla natura del minerale su cui si opera.

Cianuri delle terre alcaline.

Non sono ancora molto usati. Margueritte e Sourdeval trovarono modo di preparare con poca spesa il cianuro di bario, e come si proceda fu già esposto in quest'Opera, trattando delle applicazioni della barite (vol. III, pag. 60). Dal cianuro si può passare al prussiato di barite e da questa alla produzione dell'azzurro nella tintura delle stoffe, come pure a preparare l'acido ferrocianidrico per bisogni industriali (vedi più innanzi *Acido ferrocianidrico*). Qui aggiungeremo che i due inventori e con essi Caron proposero di valersene per l'incrostazione del ferro, essendo che i cianuri giovano altamente a quest'uopo, e sembra opportuno il cianuro di bario.

Cianuro doppio di ferro e potassio, ossia prussiato giallo di potassa.

È uno fra i prodotti più importanti fra i composti cianici rispetto all'industria. Si hanno più metodi per fabbricarlo, e fra di essi verremo descrivendo i più vantaggiosi ed i più seguiti.

Processi o metodi antichi.

Sono quelli che si usano ancora in molte fabbriche, adoperandovi tre materie indispensabili: 1° materia animale o carbone animale, 2° carbonato di potassa, 3° ferro metallico.

Scelta dei materiali e quale meno pericolosa. — Le materie organiche di adoperamento può comune vogliono essere scelte fra le più ricche di azoto, ma, a norma dei luoghi, ora si dà la preferenza ad una, ora ad altra, secondo che vi si è indotti dalla convenienza del prezzo, dall'averne in quantità sufficiente, ecc. Le più usate sono i corni, le unghie, il sangue secco, i ceneri di lana e di seta, i capelli, i peli, le penne, i ritagli di pelle, il cuoio logoro, la carne di animali morti di malattie o che non servono da commestibile, i pesci secchi, certi funghi, i sorci, ecc.

Per conoscere il quantitativo di azoto nei diversi materiali notati, Karmrodt ne determinò il quantitativo di azoto, e vi trovò

100 parti	Azoto
Corno	da 15 a 17 per 100
Sangue secco	da 15 a 17 »
Ceneri di lana	da 10 a 16 »
Lana di pecora	da 16 a 17 »
Peli di bovini	da 15 a 17 »
Setole di porco	da 9 a 10 per 100
Penne	17
Ritagli di cuoio	da 4 a 5 »
Vecchie scarpe	da 6 a 7 »
Carbone animale fatto cogli ossi, secondo che la temperatura fu più o meno elevata	da 3 a 7 »
Carbone di ceneri di lana	da 2 a 12 »

Boussingault e Payen trovarono in

100 parti	Azoto
Carne muscolare seccata all'aria	13,4
Corno	14,3
Ceneri di lana	16,0

Come è manifesto dalle analisi di Karmrodt, e come si sa per altre esperienze, il carbone animale è meno ricco di azoto delle materie da cui fu ottenuto, poichè ne perde una buona parte in istato di ammoniaca. Quando tuttavia, come si pratica in alcuni luoghi della Germania e della Francia, gli si dà la preferenza al dissopra delle materie non incarbonite (perchè si volle trarre partito dei prodotti ammoniacali che si hanno nella distillazione secca), in tal caso almeno si deve aver cura di scaldare a temperatura non troppo elevata, poichè, quanto fu più forte il calore, tanto meno il carbone residuo rimane azotato. 100 parti di ceneri di lana incarbonite a calore moderato forniscono 75 parti di carbone, contenente 12 per 100 di azoto, ma allorquando gli stessi ceneri furono incarbonite a calore gagliardo non diedero che 25 parti di carbone con 1,25 a 2 per 100 di azoto. Per regola generale, quando si fabbrichi carbone animale da valersene all'uso di cui si parla, l'incarbonimento dev'essere condotto in maniera da conseguire da 50 a 60 per 100 di prodotto fisso.

Qui nulla diremo circa ai processi diversi con che si ottiene il carbone animale, poichè ne fu trattato ampiamente nel vol. III, pag. 713 e seg. di questa *Enciclopedia*.

Importa pur anco che nella scelta delle materie animali si abbia riguardo a quelle che forniscono ceneri in minore proporzione, poichè le ceneri hanno per effetto di rendere meno fusibile la massa, di reagire sulla potassa in guisa da ingenerarne dei sali solubili, i quali mescolandosi col prussiato lo renderebbero meno puro. Così pure fa d'uopo avvertire alla proporzione di zolfo che contengono, poichè l'idrogeno e l'ossigeno dell'acqua influiscono a far sì che l'azoto si sviluppi parzialmente in composti ammoniacali. Il solfo eziandio contenuto nelle materie animali riesce pernicioso, poichè contribuisce alla genesi di solfocianuri che rimangono col prussiato. Bibra trovò che la proporzione del solfo è del 3 al 4,25 per 100 nei capelli umani e

ad un di presso nel peli del cavallo, un po meno, cioè da 3,44 a 3,54, nell'osso di balena, a poco meno nel corno di bue, poco nella lana di pecora, e così pure nelle unghie dei bovini e dei montoni.

Le materie organiche devono essere scelte in modo da non contenere sodicione nè polvere, ecc., perchè 1 parte di polvere sicura può decomporre 2 parti di potassa.

Circa alla scelta della potassa da adoperarsi, è necessario di preferire quella che sono di maggior purezza, dacchè tanto il silicato di potassa quanto il cloruro di potassio non contribuiscono alla formazione del prussiato, che anzi si crede abbiano una influenza perniciosa. In Germania si usa di separare, per quanto si può, anche il solfato, sciogliendo la potassa commerciale nella minor quantità possibile di acqua e decantando la parte disciolta, che poi si riduce a secco; la parte non disciolta consta per la maggior parte di solfato di potassa.

Rendell propose di sostituire la soda alla potassa, perchè di prezzo minore, e può aversi meno impura, ma vi si contrappone il fatto, che il prussiato di soda contiene troppo acqua di cristallizzazione (41 per 100), per cui ad ugual peso, in paragone di quello di potassa, contiene meno di prodotto utile, oltre di che ha l'inconveniente di sfiorire con troppa facilità. Wagner suggerì di valersi di una mescolanza dei due alcali, perchè il punto di fusione della loro mescolanza essendo meno elevato che di ciascuno separatamente, si ha meno perdita di alcali per volatilizzazione, ed il prezzo del totale è meno elevato che quello della potassa sola. A tale effetto propose di usare 16 parti di soda con 4 parti di potassa, per ottenere un prussiato di facile cristallizzazione e la cui $\frac{1}{4}$ in equivalente del potassio sono sostituite dal sodio, ma R. Hoffmann avendo osservato che la parte insolubile delle materie calcinate per la produzione del prussiato, anche dopo una buona lixiviazione, contengono molta soda, ne deriva che il suggerimento di Wagner non sembra troppo vantaggioso, dacchè si vede che nella formazione del prussiato, comunque i due alcali uniti, il potassio preferibilmente tende a combinarsi col ferro e col carbonio.

Aggiungeremo che, da quanto consta, sembra pertanto che la potassa e la soda nella genesi dei prussiati tendano ad engendrare un composto in cui, solo un equivalente del potassio sia surrogato dal sodio.

Quanto al ferro che si aggiunge alla materia fusa formata dalle sostanze azotate e dal carbonato di potassa, avvertiremo che si può far uso di vecchi chiodi, della limatura, della tornitura, delle battiture, della ematite, ecc., e circa la proporzione da introdurre nella mescolanza, si deve regolare conforme alla quantità dei composti solforati che sono presumibilmente contenuti nei materiali. Liebig osservò che allorquando il solfato di potassa è ridotto dal carbonio ingenera un solfuro fosfoluminoso, e poichè si opera in presenza di ferro, questo si brucerebbe carcosa, facendo il metallo oggi usato dev essere sufficiente da fornirsi il cianuro e da combinarsi col solfo per impedire il pericolo accennato della carrozione. I composti solforati inoltre potendo reagire sul cianuro di potassio trasformandosi in solfocianuro, e così sottrarlo alla produzione del prussiato, fa d'uopo prevenire l'effetto pernicioso introducendo già del ferro nella prima parte del processo, così nella fusione delle materie cianogeniche. In una grande manifattura della Germania si vede che senza l'aggiunta del ferro nella fusione delle materie il recipiente fusorio non durò che per 100 operazioni, facendo un aggiunta di tornitura di ferro potè durare per 279 operazioni, ed in altri casi per 343 e fino a 405.

Ad ovviare gl'inconvenienti che danno i composti solforati, Kuhlmann propose di valersi della calce, la quale, come afferma, non solo toglierebbe il solfo ad ingenerare un solfuro di calcio basico od infusibile, ma per sovra farebbe crescere la produzione del prussiato di potassa.

Premesse le avvertenze sulla scelta delle materie usuali, su quella della potassa e del ferro, verremo a descrivere le operazioni con che si procede a fabbricare il prussiato giallo.

Fabbricazione del prussiato giallo in Francia col metodo antico. — In Francia si mescolano o dentro storte, od in fornace, e nel secondo caso si usa carbone animale in polvere che si mesce colla potassa valendosi di pestre taglienti. In certi luoghi le potasse sono scelte in poco d'acqua, incorporato col carbone animale polverizzato, e si secca la pasta formata. Comunemente si uniscono 2 parti del carbone con 1 di potassa, ma la quantità del primo è proporzionata al quantitativo di azoto che contiene. Si congiunge la fusione in una specie di vaso ovale di ferro C (fig. 35), avente le pareti della grossezza di

Figura 35.

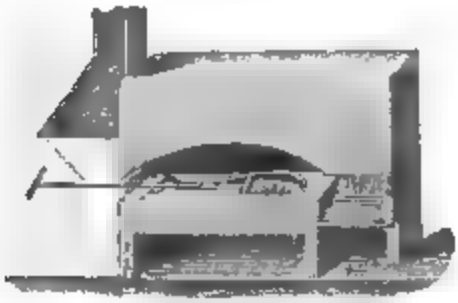
due centim. e mezzo a quattro centim., è collocato in fornace con lievo inclinazione verso la parte po-

steriore, ed è sostenuto da un muro di mattoni, entro cui si infigge col mezzo di una coda T. Il collo ha un orlo S S', il quale entra in un incavo della muratura, come si vede dalla figura. L'utile che si ha da tale disposizione consiste in ciò, che l'operaio può girare il recipiente all'intorno di mano in mano che il ferro è intaccato durante le fusioni successive. Il focolare è posto dal lato contrario al collo, per cui si fa la carica, il quale si chiude col mezzo di una lastra metallica P.

La carica si fa in modo che il recipiente e storta sia pieno a metà, che dev'essere scaldato al rosso di mattoni. Il coperchio v'en tolto di 15 in 15 minuti, e si rimuove il contenuto col mezzo di un ravolo di ferro, operazione durante la quale si svolgono dei gas infiammati dalla bocca, onde l'operaio ha d'uopo di proteggersi colle debite precauzioni. Allorquando cessò qualsivoglia svolgimento di gas, che suol essere a termine di 6 a 7 ore, la fusione è compiuta, e la massa pastosa dev'essere tirata fuori e fatta cadere in carrette di ferro, affinchè vi si raffreddi.

In altre manifatture si eseguisce la fusione in una fornace di riverbero, nel fondo della quale è collocato una specie di bacino di ferro, avente la forma che apparisce nella fig. 36. Il diametro varia da 1 metro e mezzo ad 1 metro ed 80 cent., e la profondità al centro

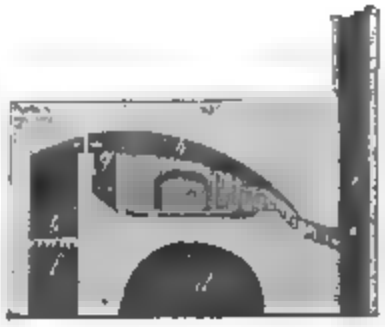
Figura 36.



è di circa 20 cent. Le parti che formano orlo hanno la grossezza di 10 cent. e il fondo di 30 cent. o più. Il focolare è nella parte posteriore, e la fiamma si svolge per un'apertura che è nella parte anteriore entro una cappa da camino posta vicino al luogo in cui si lavora. Si pone in opera un quintale di potassa, ed allorquando la materia è al calor rosso si smorza il fuoco e si aggiungono le sostanze animali, le quali reagiscono essendo la temperatura sufficiente. La loro quantità dev'essere di circa 1 quintale e mezzo, e l'operaio le introduce a poco a poco, mescolando con una specie di rastrello di ferro sostenuto da una catena, costringendo la materia animale ad essere coperta dalla potassa fusa. Si svolgono dei gas combustibili i quali s'accendono e coi prodotti della combustione pigliano via pel camino. Allorchè tutta la materia animale fu aggiunta, si rimette il fuoco, e l'operaio continua a rimescere la materia fusa per circa due ore, e quando l'operazione è a termine si fa cadere la carica in carriuola di ferro. Per ciascuna addizione di materia animale succede una reazione violenta, accompagnata da uno sviluppo di ossido di carbonio, di idrogeno carbonato e d'altri gas, mentre la massa diviene più densa, più per la diminuzione di temperatura dovuta allo svolgimento gasoso, che per la introduzione delle sostanze solide azotate. Ciò rende necessario di mescolare di frequente, per affrettare la decomposizione, affinchè la massa divenga più calda e più fluida, e si svolga l'ossido di carbonio per la riduzione della potassa. Fino ad un certo punto, più alta è la temperatura, più rapida succede la reazione, ed il prodotto è più copioso; ma non deve oltrepassare certo limite, perchè svaporerebbero dei cianuro ed altri sali del potassio. Se il calore fosse troppo basso, la riduzione della potassa a potassio procederebbe troppo lenta. A diminuire la quantità del prodotto pare che contribuisca il vapore acquoso derivante dalla decomposizione delle materie animali, tanto che, per ovviare all'inconveniente, Abich consigliò di seccarle col vapore sovracaldo, finchè si incominci a svolgere dell'ammoniaca, e il corno, per esempio, e la lana divengano friabili.

Fabbricazione del prussiato giallo di potassa in Germania. — In Germania si procede per due maniere a conseguire tale intento, e la prima consiste nel valersi di un forno a riverbero di costruzione particolare, come è rappresentato dalla figura 37. Il pavimento è formato di un bacino di ferro massiccio a,

Figura 37.

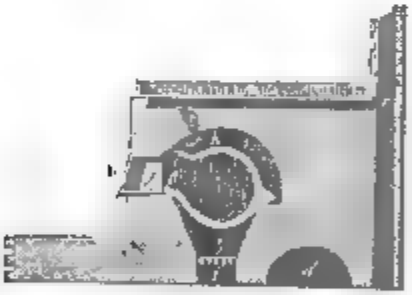


simile nel fondo a quello che fu descritto precedentemente. Ha circa 10 cent. di grossezza, 1 metro di larghezza e 1 metro e 20 cent. di lunghezza con un orlo di 7,5 cent. La fiamma, che non deve essere mescolata con aria di soprappiù, sale dal focolare *f* per *b*, entra nel cavo *g*, lambisce il bacino *a* ed esce pel condotto *c*, d'onde si sfoga pel camino *e*. La volta

A è costrutta in modo che la fiamma è costretta a discendere al disopra dei materiali, e la porta per cui entra il rivolto da mescola e i materiali non dev'essere più alta dell'indispensabile per eseguire il lavoro occorrente. Allorquando il bacino è rovente si deve chiudere la porta del focolare, come quella del cenerarolo, e l'operaio carica un misto di carbone animale e di potassa il più rapidamente possibile, serrando il più presto che si può l'apertura della carica dacchè, come fu osservato da Genth, una corrente d'aria in tal momento produce una perdita del 10 per 100. Dopo breve tempo e quando i materiali siano fusi, si alza la saracinesca che chiude l'apertura di carica, ed apparisce una gran fiamma seguita da un forte rumore. Se il gas sorge dalla massa, che prende fuoco, si introduce un altra carica, e così si continua finchè il bacino è pieno. Si possono compiere quattro operazioni in 24 ore, ciascuna di 100 chilogr di potassa e di 75 di carbone animale, producente da 100 a 120 chilogr di *metallo*, come si chiama tecnicamente la materia fusa. La superficie della materia è esposta agli inconvenienti dell'azione ossidante dell'aria che si introduce, ed a quella del vapore acqueo del combustibile, onde una parte del cianuro è trasformata in ammoniaca.

L'altra maniera, la quale è meno moderna, consiste nel valersi di storte o grandi orciuoli di ferro, della forma che si vede nella figura 38. I materiali per la fabbricazione sono introdotti nel recipiente

Figura 38.



previamente scaldato a rosso, collocato nella fornace *b*, sotto una volta *h*, nella quale una gola di camino *e* è aperta per concedere alla fiamma d'introdursi e spaziare nell'evaporato o A, e indi procedere pel camino *e*. L'apertura nel muro *g* è disposta a riscontro della bocca del grande orciuolo in modo che i gas possano sfuggire coi prodotti della combustione della fornace, e la porta con cui si richiude deve rimanere serrata insieme con quella del cenerarolo *f* durante la fusione dei materiali. Lo spazio a volta *d*, come anche nella figura precedente, serve per tenere il combustibile, ed è ad un livello inferiore del pianerottolo K.

Ciascuna carica si fa comunemente con:

14,0 a 9,3	chilogr	di potassa,	
23,3 a 28,0	»	di alcali di ritorno o residuo di operazioni precedenti,	
18,7 a 14,0	»	di stracci di lana,	
9,3 a 11,7	»	di ritagli di scarpe vecchie,	
9,3 a 7,0	»	di carbone animale,	
3,7		di ferro.	

Dapprima si introduce la potassa e l'alcali di ritorno, e si scalda per 1 ora e mezza o 2 ore, finchè il recipiente sia al rosso scuro e gli alcali in fusione compiuta. Si chiudono le porte *g* ed *f* per breve tempo, affinchè i materiali rimangano disseccati, a prevenire gli spruzzi della massa fusa sull'operaio; dopo si aprono e s'intromettono, dapprima i ritagli di scarpe, poi i cenci, poscia il carbone animale. L'operaio sforza le materie intromesse ad andar sotto alla massa fusa, la quale è continuamente agitata, finchè sia divenuta fluida del tutto. Dopo ciò, introduce nuova quantità dei materiali nominati, continuando così di seguito fino al termine della carica, al che occorrono da 1 ora e mezza a 2 ore di tempo. La materia fusa è poscia tirata fuori e fatta cadere in casse di ferro, dove si lascia raffreddare.

Per la proporzione delle materie azotate, della potassa e del ferro Rückner e Höffmann raccomandarono

	100	parti di sangue secco	
	26 a 30	»	di potassa
	2 a 4	»	di battitore o di limatura di ferro,
ovvero	100	»	di corno
	33 a 35	»	di potassa
	4	»	di ferro,
ovvero	100	»	di cuoio o di pelli
	45 a 40	»	di potassa
	2 a 4	»	di ferro,
ovvero	100	»	di carbone animale
	100	»	di potassa.

Gentele dall'altro lato consigliò:

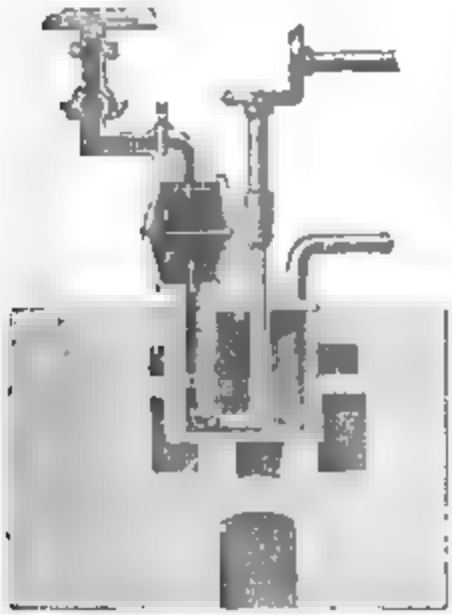
	100	parti di potassa	
	100	»	di corno,
oppure	100	»	di potassa
	65	»	di carbone animale.

Brunquell dedusse dalle sue esperienze le seguenti proporzioni

200	parti	di potassa ($^1/_3$ di potassa fresca e $^2/_3$ di ritorno)	
40	»	di carbone animale	
130 a 140	»	di materia animale fresca, pura e perfettamente secca	
12	»	di ferro.	

Maniera di fabbricare il prussiato giallo, secondo Watson — Si ha una notevole perdita di tempo ed uno scupo grande di combustibile e di materiale nell'empire e nel rimovere la materia che si fonde entro il recipiente arroventato di modo che per evitare tali inconvenienti, Watson propose l'uso della pressione, disponendo un apparecchio come si vede nella fig. 39. AA rappresenta un gran vaso collocato in una fornace di mattoni refrattari, ed avente un coperchio mobile B, in mezzo al quale scende

Figura 39



l'agitatore C che serve per tenere in moto la materia contenuta. Allorquando si vogliono avviare i gas per una particolare direzione, si aggiunge un tubo, ed una tramoggia può eziandio essere aggiunta per caricare il recipiente, ovvero a tale effetto si può rimuovere il coperchio. D è un condotto o passaggio che discende fino al fondo di A. F F sono due recipienti di dimensione pressochè uguale, che si congiungono a perfetta tenuta cogli orli rispettivi, l'inferiore dei quali ha un piccolo tubo ranico nella parte inferiore, a prova d'aria, che entra nel condotto D, mentre il superiore ha una piccola apertura nel dissopra, nella quale è confitto un tubo H comunicante con una tromba ad aria per esaurire l'apparecchio. La tromba ha giunture mobili, per mezzo delle quali può essere girata per diverse direzioni, ed attaccata o staccata da F, secondo occorre. Di contro all'orifizio del recipiente superiore F sta un disco sottile di ferro I per intercettare il passaggio di qualunque materia solida nel tubo H, il quale porta una chiave M.

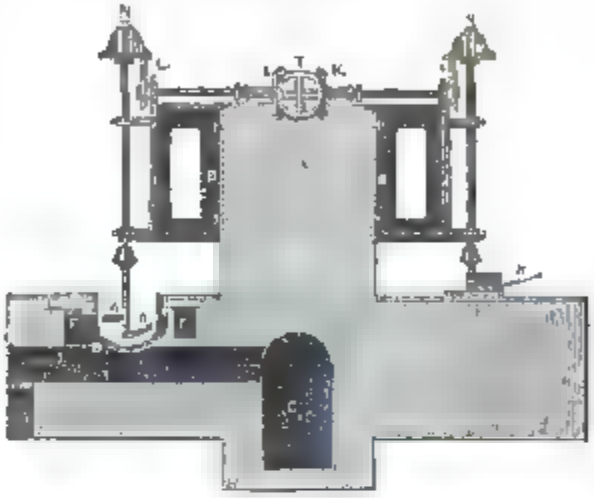
Con quest'apparato si procede nel modo seguente. Quando i materiali che sono in A siano stati a sufficienza commisti e fusi, tanto da essere trasportati altrove, si pongono a posto i due vasi F F, inserendo il tubo rotondo F in D con tale connessione che sia a prova d'aria, e poscia si mette a posto il tubo H. Allorquando i varii pezzi sono montati e la tromba d'aria è in ordine, si apre la chiave M e si vuota d'aria F F, affinchè la pressione atmosferica costringa la materia semifluida di A a salire per D nello spazio vuoto F F, avvertendo di mantenere la tromba in giuoco fino a che la materia sia sublimata e si possa smontare il doppio vaso F F. In cambio di valersi della pressione dell'atmosfera per spingere fuori il materiale fluido dal recipiente A, si può chiudere il recipiente stesso con coperchio a tenuta d'aria nell'atto in cui si vuole farlo vuotare, poichè bastano i gas e i vapori generati nell'evaporazione a comprimere la materia e farla salire per D. In questo caso l'asta dell'agitatore dovrà avere un orlo a tenuta d'aria al dissopra del coperchio, e si dovranno chiudere a perfezione i condotti da cui sfuggiano i gas e l'apertura per cui si introduce la materia animale.

Fabbricazione del prussiato giallo, in Inghilterra — In Inghilterra si usano storte o recipienti poco diversi da quelli adottati in Francia, tranne che il forcolare è collocato direttamente sotto la storta e non verso il lato posteriore. Una spongenza o di pietra o di grossa lamiera di ferro, sostenuta da una mensola e che s'avanza in fronte ed al livello della porta di carica, su cui si collocano i materiali da spingere entro la storta, costituisce una disposizione la quale fu trovata conveniente per molti vantaggi. Allorchè si mettono in opera materie animali secche, la bocca della storta si lascia aperta acciò l'operaio possa rimuovere costantemente la carica con robusta paletta di ferro. La materia animale va aggiunta di tempo in tempo, entro un periodo di 5 a 6 ore, a seconda che la reazione va diminuendo. Per tal modo l'odore sgradevole che si svolge resta diminuito, la fiamma è più piccola, meno splendida, e quando comincia a manifestarsi odore d'ammoniaca l'operazione è a termine. La bocca della storta in allora deve essere chiusa, il fuoco incalzato, e la massa è solo dimenata colla paletta di ferro per circa mezz'ora. Quando la fiamma non si manifesta più all'apertura della porta, la fusione è a termine.

Se poi si adopera il carbone animale, la porta si tiene chiusa, e solo si apre per pochi minuti per aggiungere nuova quantità di materia e rapidamente agitarla. In una operazione nella quale si lavorino 20 chilogrammi di carbone con 20 di potassa occorrono da 7 ad 8 ore. L'apparecchio più comunemente adottato consiste in grandi crisuoli di ferro, collocati in ordine e scaldati ciascuno da un foco-

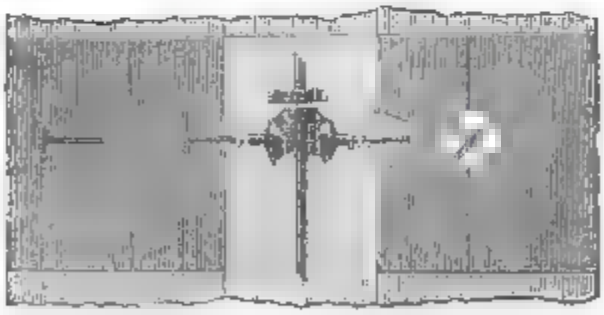
lare proprio, ed in cui i materiali sono commisti e dimenati con una disposizione molto semplice ed ingegnosa. La fig. 40 fa vedere l'apparecchio in taglio verticale, e la fig. 41 lo mostra in taglio orizzontale. L'edificio per la sua lunghezza è un massiccio di muratura A, e porta nel mezzo l'albero principale in movimento e i due pezzi di ferro B B, i quali sono uniti al muro con caviglie a vite, e sopportano le aste dell'agitatore che muove i materiali nel vaso fusorio. I vasi C sono di crescente grossezza, come si vede in D, acciò possano sostenere un gran numero di fusioni prima di essere rinnovati, dacchè, come è noto, vengono corrosi dalla azione de cianuri e dei solfuri. Ciascun recipiente fusorio è scaldato da un focolare proprio E, donde i prodotti della combustione, dopo avere circolato per lo spazio circostante F F, passano nello spazio maggiore G, d'onde nel camino. L'albero principale H porta una ruota dentata I, che si incastra coi due rocchetti K K, i quali tengono in moto i due eccentrici L L, che fanno pur muovere le ruote superiori M M fisse nella cima delle aste N N. Un sistema di aste O O è attaccato all'altro estremo delle aste, così che, movendosi queste, sono di continuo alzate ed abbassate per mezzo degli eccentrici, ottenendo così una mescolanza più intima della sostanza fusa e delle materie animali. Allorchè l'operazione è in cammino, i recipienti C devono restar chiusi col mezzo di un coperchio, nel quale vi è un'apertura che può essere dischiusa a volontà sollevando una lastra a leva col mezzo di un braccio a. Quando la potassa è fusa, si costringe la materia animale a scendere per mezzo di tale apertura, e quando l'operazione è al termine si alza di nuovo la lastra e si fa un'altra carica della materia animale, e si continua per tal modo finchè tutto è stato introdotto. Con questa disposizione l'atmosfera interna è mantenuta in uno stato decomandante e la formazione dei cianuri impedita.

Figura 40.



Modificazioni proposte da Bramwell e Spence. — Bramwell e Spence proposero di valersi del solfato di potassa in cambio del carbonato, ed il primo consigliò di procurare che sia privo quasi totalmente di sali stranieri. Si caricano i recipienti fusorii con molta copia di solfato, essendo ciò più conveniente, e si inalza la temperatura al color rosso, finchè il sale divenga semifluido; in allora si aggiunge gradatamente del vecchio cuoio ben disseccato, agitando la massa per ogni aggiunta, finchè divenga incarbonito e ben commisto col solfato. La proporzione aggiunta è circa il doppio del peso di quello. Continua il calore per 3 o 4 ore, tenendo i recipienti chiusi e rimovendo una volta sola per ogni ora, poi si estrae la materia e si lascivia per ottenere il prussiato di potassa. Si neutralizzano col acido solforico le acque madri della cristallizzazione, si aggiunge del solfato di ferro finchè si forma precipitato, si separa il liquido, si concentra a secco e si ottiene del solfato di potassa, di cui si si vale in una delle operazioni seguenti. Il precipitato è azzurro di Prussia impuro, che si lava, e quando è in istato di una polpa liquida si aggiunge a materia fusa non lisciviata, entro

Figura 41.



un grande tino, e si fa bollire per un'ora col mezzo del vapore. Con questo mezzo non solo è disciolto il prussiato di potassa delle materie fuse, ma il carbonato di potassa e il solfuro di potassio delle acque madri reagiscono sull'azzurro di Prussia e lo trasformano in prussiato giallo.

Bramwell si vale eziandio del solfato di potassa, ma in precedenza lo stempera con carbone e vi aggiunge del ferro e dell'ossido o del minerale dello stesso metallo nella proporzione di 5 a 6 p. di esso per 20 di solfato. Il ferro è trasformato in solfuro durante la fusione e rimane nella parte insolubile lasciata dalla lisciviazione. Quando il prussiato cristallizzò dal liquido lisciviale, concentra l'acqua madre a secco, ne ha una massa salina, che è detta alcali di ritorno, il qual e si adopera poscia con una parte di potassa fresca per supplire alle perdite, e il Bramwell verificò che per una carica ordinaria si possono associare 50 parti di alcali di ritorno con 20 di potassa fresca.

Come si fondano i materiali per la fabbricazione, in Germania. — In Germania la fusione dei materiali si eseguisce al presente in una fornace di riverbero, il cui pavimento è formato da un bacino di ferro ovale e di poco fondo. Brunquell verificò che la capacità cubica della fornace deve essere la più piccola possibile e con volta poco arcuata, e un registro di facile controllo al di sotto, dimodochè la fiamma sia indotta a passare attraverso gli spiragli od aperture in alzane. Raccomanda di valersi di una fornace a gas, così che possa fornire un'atmosfera riducente. Circa ai materiali della mescolanza, consiglia:

70 chilogr. di potassa (¾ formata di alcali di ritorno ed ¼ di potassa fresca),

14 chilogr. di carbone animale estratto da materiali secchi, contenente il minimo di azoto e non capace di essere adoperato in istato naturale per riguardo della sua condizione meccanica,

Da 46 a 49 chilogr. di materia animale pura e secca,

Chilogr. 5,6 di ferro.

La potassa dev'essere condotta a fusione perfetta, e, quando il calore è levato, si aggiunge la metà del carbone, rimestando di continuo finchè la massa torni liquida e incomincia la riduzione della potassa, come si vede facilmente dall'apparire di una fiamma azzurra di ossido di carbonio. In allora si incomincia ad introdurre la materia animale secca, e, quando fu aggiunta l'intera quantità, la massa prende l'aspetto granulare. Si aggiunge l'altra metà del carbone in istato di polvere e si fa fondere di nuovo, con che tutto il cianato formatosi è convertito in cianuro. Il ferro non provoca la formazione del cianogeno, ma impedisce la corrosione del recipiente. Quando la materia fusa è raffreddata si trasporta in tini dove si lisciva con acqua calda da 65 a 75° per 24 ore e poscia si fa bollire con una corrente di vapore.

Fabbricazione del prussiato giallo coi prodotti solubili azotati, derivanti dalle materie organiche. — Brunquell cercò pur anco di trasformare in cianogeno l'ammoniaca che si svolge dalle materie organiche, mentre si incarboniscono nella fusione, e che fino ad ora andava perduta. A questo effetto si valse di un recipiente fusorio molto profondo, empiendolo a metà di una mescolanza di parti uguali di sangue disseccato e di potassa, e per l'altra metà con una mescolanza di potassa e 40 per 100 di ritagli di cuoio torrefatti. Il recipiente va collocato in una fornace circolare, circondato con pezzi di mattone fino alla metà della sua altezza, e si scalda la parte superiore con combustibile a renderne in fusione la materia contenutavi. Indi è trasportato prontamente in altra fornace, in cui del combustibile verde è collocato tutto intorno della metà inferiore, mentre si circonda la metà superiore con carbone rovente. Così si mantiene in stato di liquidità della parte superiore dei materiali, mentre il calore gradatamente si propaga fino al fondo. I gas che ne sono ingenerati devono attraversare per forza la massa fusa sovrastante, e così si continua l'operazione fino a termine. La parte superiore rimane come semifusa, e fornisce 4,6 per 100 di prussiato di potassa, mentre l'inferiore, che ammonta ad ⅓ del totale, è perfettamente liquida, e consiste in una mescolanza di cianuro di potassio e di potassa, da cui si ottengono 28,6 per 100 di prussiato di potassa.

Lo stesso chimico propose di giovarsi anche dei prodotti ammoniacali derivanti dall'incarbonimento delle materie animali, valendosi di un apparecchio il quale è rappresentato dalla fig. 42. Le materie sono calcinate dentro storte (*vedi* CARBONE ANIMALE, vol. III), e i vapori che si svolgono si fanno passare in tubi pieni di carbone di legno e scaldati fortemente, con che si ingenera del cianidrato d'ammoniaca, questo poi si trasforma in prussiato di potassa mercè la disposizione rappresentata da la fig. cit. Si ha una cisterna lunga 1 metro e 80 cent., profonda 20 cent. e larga 62 cent. Essa è disposta con 4 palchetti scorrenti e ad arlo, di 5 cent. d'altezza e collocati uno sopra l'altro. Ciascun palchetto ha una stretta apertura alternamente agli estremi, così che

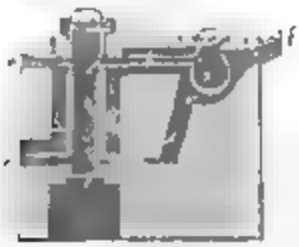
Figura 42.

i gas che entrano sono costretti a percorrere tutte le spirale intrapposte per uscire all'altra apertura, dimodochè sono condotti in contatto con un ampia superficie di soluzione di solfato di ferro, di cui la cisterna è piena. In *a a* si vedono i tubi che conducono i vapori nella parte inferiore della cisterna, in *b b* i palchetti fatti di lamiera di ferro, in *c c* le impugnature per alzare ed abbassare i palchetti, in *d* l'imbuto per cui si versa la soluzione del sale di ferro, in *e* la chiave per dar uscita al liquido, in *f* il tubo per cui esce il gas dopochè si fu esaurito gorgogliando nella soluzione.

Il cianidrato d'ammoniaca si decompone in contatto del solfato di ferro, ingenerando solfato ammoniaco e cianuro di ferro. Questo si separa dal liquido, si lava e si converte in prussiato col mezzo della potassa. Con 187 parti di cianidrato d'ammoniaca e 600 parti di vetriolo verde si ottengono 300 p. di prussiato di potassa e 243 p. di solfato d'ammoniaca.

Maniera con cui Karmrodt si vale dei prodotti ammoniacali — Karmrodt immaginò una disposizione speciale, in cui è combinata la conversione dell'ammoniaca in cianuro di potassio colla produzione contemporanea del prussiato nei recipienti fusori. Si ha a quest'effetto un cilindro di ferro A (fig. 43), che si va stringendo leggermente verso l'alto, le pareti sono grosse 2 ½ cent. e il diametro è di 15 cent. Ha innestati quattro tubi orizzontali *a b c d*, ciascuno di 5 cent. di diametro e di

Figura 43.



38 cent. di lunghezza. Il braccio *b* ha un orlo, col mezzo del quale è connesso col collo di una specie di storta B, il braccio *d* mette foce nel camino *e*, il quale comunica coll'altro *f*, in cui si brucia il combustibile. Gli altri due bracci *a* e *c* danno modo all'operaio di mantenere puliti i condotti *b* e *d*. Tanto il cilindro A quanto la storta B sono chiusi con coperchio, un armatura quadra *i* innestata nel fondo del cilindro, in cui entra una lastra scorrente *g*, che si muove per una scanalatura che è in detta armatura. Una graticola circolare *h h* è fissata all'intorno del cilindro A a 30 cent. di altezza dalla lastra scorrente. Si empie il cilindro con carbone potassiato e si getta nella grata *h* della legna per combustione, e, tenendo chiusi gli sfogatoi *i i*, i prodotti della combustione sono costretti a circolare all'intorno del braccio *b* e a circondare la storta B, che scaldano fino al rosso scuro. Allorquando il carbone con potassa acquistò il calore necessario per essere al rosso di mattoni, si introduce immediatamente la materia animale nella storta, che tosto si chiude col coperchio, e i prodotti gasosi sono costretti ad attraversare il carbone potassiato contenuto in A, discendervi per mezzo ed entrare nello spazio *e* ad ardere.

L'operazione è compiuta in meno di un'ora, si toglie la lastra scorrente *g*, e si fa cadere il contenuto del cilindro in cassa di ferro, che si tiene chiusa fino a che ogni cosa sia raffreddata. Si lisciviano i materiali con acqua fredda, che poi si scalda da 65 a 75°, e si fa tra per setaccio fino, affine di separare le particelle insolubili. Tre esperimenti eseguiti con questo apparecchio valendosi del carbonato di ammoniaca diedero in media 90 parti di azoto trasformato in prussiato. Il carbone potassiato si prepara con 30 parti di carbone di corno, 20 p. di potassa e quel tanto di ossido di ferro che si ha da 8 parti di vetriolo verde, la mescolanza secca pesa 44 parti. Sembra che il carbone di legno giovi meglio del carbone di corno, perchè con esso il totale dell'azoto fissato salì al 50 per 100, mentre col carbone di corno non ascese che a 33 per 100.

Berry, rispetto al processo di Karmrodt, osservò che, a conseguire il massimo della fissazione di azoto del carbonato d'ammoniaca col carbone potassiato, fa d'uopo valersi di crogiuoli i quali non abbiano che un diametro di 4 centimetri, perchè valendosi di recipienti di maggior ampiezza, capaci di 50 chilogr. di carbone potassiato, non ottenne che dal 15 al 30 per 100 di ammoniaca trasformata in cianogeno, mentre colle disposizioni mutate riuscì a produrre da 93 a 95 per 100 di prussiato di potassa, secondo il quantitativo calcolato teoricamente.

Indagini per conoscere le condizioni migliori della fabbricazione del prussiato giallo di potassa.

Nauer istituì varie indagini per conoscere quali fossero le condizioni migliori della fabbricazione, e trovò che si riesce a buoni risultati valendosi del carbone animale ora solo, ora misto con materie animali, oppure soltanto di materie animali secche, perchè si osservassero le condizioni seguenti:

1° Si preferiscano forzaci nei quali il fuoco sia applicato al di sotto del recipiente fusorio, di modo che, introducendo le nuove cariche di materia animale, l'atmosfera circostante mantenga le condizioni della deossidazione.

2° Si deve aver cura che non vi sieno sostanze decomponenti il cianuro di potassio, quali sarebbero l'ossigeno ed il solfo.

3° Si adoperino le materie animali in istato secco

e si introducano a grado a grado, poichè quando si introducono troppo rapidamente si svolge ammoniaca, la quale in contatto del fumo e di sostanze carbonifere ad alta temperatura si trasforma in acido prussico, il cui odore si rende manifesto perfino a notevole distanza dalla fabbrica.

4° Essendo che la cagione principale delle perdite consiste nella formazione del solfocianuro di potassio, con che il prussiato rimane decomposto, svolgendosi ammoniaca e formandosi solfuro di potassio, per togliere l'inconveniente giova di aggiungere alla materia fusa una piccola quantità di calcare, ed è necessario scegliere il tempo opportuno e la temperatura occorrente per eseguire tale aggiunta. Quando ciò si conobbe, una manata di carbonato di calce è sufficiente per trasformare il solfo in solfuro basico di calcio. Osservando tale avvertenza, si ottiene il doppio vantaggio di far crescere la produzione del prussiato fino a 25 e al 30 per 100, e di conseguire con facilità una materia salina che si trasforma in prussiato puro, mentre le acque madri possono essere replicatamente adoperate senza danno del prodotto.

Lisciviazione della materia fusa ed evaporazione dei liquidi — Quando fu eseguita la fusione dei materiali conducenti alla formazione del prussiato di potassa, e sia giunta l'operazione al termine, si fa cadere la materia in casse, che si tengono chiuse, finchè sia raffreddata, si rompono in piccoli pezzetti e si copre o con acqua semplice, ovvero coi liquidi sopravanzati da un operazione precedente, e da cui cristallizzò buona parte del prussiato. Si sca da a poco a poco fino a bollitura, e si agita di continuo perchè tutta la materia si possa disciogliere più presto. Si lascia a deporre, e il liquido ha la densità da 20 a 24° B., si decanta con sifone di piombo, travasandolo in evaporatorio, ove si concentra fino a 30° B.; poscia si travasa in recipiente di legno, dove rimane per otto giorni. Il liquido è in allora accuratamente decantato per separarlo da un poco di prussiato rosso che è cristallizzato, e si fa bollire in caldaia di ferro fino a 40° B. Si fa passare in recipiente di ferro, dove rimane per alcuni giorni, durante i quali cristallizza un sale grigio, composto di prussiato e di cloruro di potassio. Si mette questo sale sopra uno scolatoio acciò si sgoccioli dall'acqua madre, e dopo si scioglie nell'acqua ad avere una soluzione di 30° B. che si versa in cristallizzatoio dove il prussiato di potassa cristallizza. Le acque madri di questo sale sono concentrate a 40° B. e riposte a cristallizzare; depongono un sale di aspetto perlaceo ed in fini aghetti, resultante dalla combinazione di cianuro e cloruro di potassio. Le ultime acque madri sono svaporate a secco e il residuo usato come uscali di ritorno.

La seguente tabella dà conto delle diverse fasi dell'operazione come si eseguisce in Germania.

Soluzione della materia fusa da	20 a 24° B.
Prima bollitura concentrando	a 30° »
Seconda bollitura concentrando fino	a 40° »
Acque madri della seconda cristallizzazione bollite fino a . .	40° »
Acque madri della terza cristallizzazione svaporate a secco	

Si ha per residuo del solfuro di ferro, ecc.

Prima cristallizzazione di prussiato grezzo.

Seconda cristallizzazione di un composto di prussiato e cloruro di potassio.

Terza cristallizzazione che è di un doppio sale di cianuro e di cloruro di potassio.

Sali residui, carbonato, silicato, formiato e solfuro di potassio.

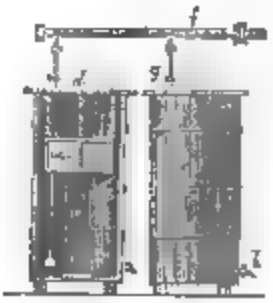
Allorquando la proporzione del cianuro di potassio è cospicua nella 3ª cristallizzazione, si fa bollire con solfuro di ferro per trasformarla in prussiato.

Gentele fa scaldare a bollitura la materia fusa con acqua, copre il recipiente, lascia in quiete per 24 ore, decanta il liquido, tratta il residuo con acqua fredda, unisce le due soluzioni che hanno la densità di 10 a 15° B. e le fa bollire per concentrarle. Sulla materia indiscioltasi versa nuova acqua, e si serve del liquido, ch'è debole, per lisciviare nuova materia fusa.

In alcune fabbriche, condotti dal fatto che la materia fusa non contiene il prussiato già formato, hanno la pratica di farla digerire dapprima con acqua fredda per un giorno avanti di applicarvi il calore. Ciò sembra ragionevole, poichè l'aggiunta dell'acqua calda alla materia fusa fa svolgere una certa quantità d'ammoniaca che si ingenera a seguito del cianuro di potassio contenutovi. La porzione insolubile può essere indi trattata con acqua bollente.

La fig. 44 rappresenta una buona maniera di lisciviazione. Si ha un tino cilindrico a, nel quale sta

Figura 44.



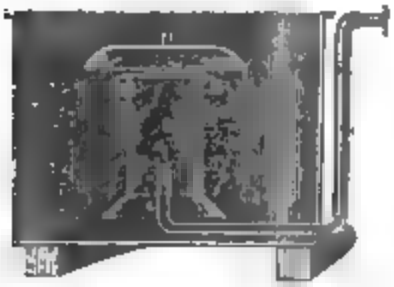
sospeso un vaso pertugiato di ferro contenente la materia da lisciviare, ed in cui si introduce una car-

rente di vapore per riscaldare l'acqua. La corrente del vapore entra dal condotto *f* e passa nel tino, allorché si apre la chiavetta *g*. Scende fin verso il fondo per mezzo di un tubo, il quale nel estremo dev'essere coperto di tela, ad impedire che non vi s'introducano particelle solide. Il recipiente pertugiato e in cui si mette la materia da lisciviare è di lamiera di ferro, ed è tenuto sospeso dalle catene di ferro *d d*. Per estrarre poi il residuo insolubile si schiude l'apertura sottoposta *h*, che durante la lisciviazione si tien chiusa con lastra a perfetta tenuta. Frattanto il liquido, allorché la soluzione sia compiuta, si fa uscire di mano in mano col mezzo delle chiavette *b b b*.

Ciò che rimane d'indisciolto si passa in un tino a parte e si liscivia con altr'acqua per esaurirlo di tutto quello che contiene di solubile.

Binks immaginò un altro apparecchio per la lisciviazione della materia fusa, di cui diamo la figura (45). A è un tino di legno, ferro o pietra, B è un cilindro del detto metallo posto nel centro, ed in cui mette capo un tubo conducente il vapore che riceve da una

Figura 45.



caldaia. Si empie il tino A colla materia fusa e si fa arrivare il vapore, il quale produce una rapida e continua circolazione fra il contenuto del tino nella direzione delle frecce. D è una cupola o coperchio che serve a indurre la corrente del vapore a spiegarsi, mentre esce dal cilindro B, ed a circolare all'interno. Insieme colla materia fusa si deve aver mescolato del ferro spugnoso ad agevolare la formazione del prussiato ed a sottrarre il solfo che si sciogliesse nel liquido.

Cristallizzazione. — Il prussiato grezzo raccolto dall'operazione precedente è molto impuro, onde dev'essere disciolto nell'acqua e la soluzione dev'essere concentrata accuratamente fino a 25 o a 32° B., procurando che il calore non sia portato fino al grado dell'ebollizione. Quando il liquido è concentrato si filtra sopra tela di lino, sul a quale si stese uno strato di residuo insolubile, e il filtrato si raccoglie in cristallizzatoi, che devono essere coperti con tela e circondati con istuoie di paglia od anche con tela per impedire il troppo rapido raffreddamento. I cristallizzatoi sono per lo più di legno, ed il sale che si depone apparisce comunemente di colore verdognolo, perchè, secondo l'opinione di Gentele, il tannino del legno decompone un poco di prussiato.

Hofmann crede, per l'opposto, che il color verde derivi da l'essersi una certa quantità di solfuro di ferro e di potassio. Comunque sia, si può togliere l'inconveniente aggiungendo al liquido una piccola quantità di un agente ossidante, come sarebbe il prussiato rosso di potassa od acido arsenico, ma è meglio valersi di cristallizzatoi di ferro. La soluzione si lascia a sè per alcune settimane a cristallizzare e il prussiato si depone in croste sulle pareti dei recipienti; se tuttavolta si sospendono pezzi del sale solido nel liquido, in allora si ottiene in lunghe ciocche di cristalli. Qualora si volesse il sale più puro ancora si dovrà far cristallizzare per una seconda volta. Gentele raccomanda che si trattino le soluzioni grezze della lisciviazione come si fa colle salamoie, poichè ciò semplifica l'operazione. In tal caso si concentra il liquido fino a 35° B., e la deposizione del sale incomincia, continuando a concentrare fino a 50°, in allora si versa in cristallizzatoi, ove si ottiene un ultimo ammasso del prussiato cristallizzato. Si procede per lo stesso modo quando si fa ridisciogliere e ricristallizzare. Si decantano le acque madri, si spezza la massa dei cristalli e si fa seccare in una stufa a temperatura che non deve eccedere i 40 ai 50°.

Allorquando le acque madri non siano troppo impure, si usano per disciogliere nuove quantità del prussiato grezzo, e adoperate che si abbiano a tal uopo per due o tre volte, si fanno evaporare per ricavarne l'alcali di ritorno.

Prodotti di residuo. — L'alcali di ritorno fu analizzato da Brunequell e da Hoffmann, i quali vi trovarono in diversi campioni:

Carbonato di potassa	71,9	71,8	82,4	75,1	44,1
Silicato di potassa	11,9	9,5	7,6	8,8	22,8
Solfuro di potassio	4,3	1,4	3,8	8,3	8,7
Cloruro e solfocianuro di potassio, fosfato e solfato di potassa	8,2	13,8	7,1	10,1	26,7
Materia insolubile	1,6	—	—	—	
Acqua e perdite	2,1	—	—	—	
	100,0	95,7	100,9	102,3	102,3

In questi sali si riscontra comunemente una certa quantità di solfuro alcalino, e volendo usarli come alcali di ritorno, Bramwell e Abich consigliarono di aggiungere del ferro in qualche stato, affine di precipitare il solfo prima della evaporazione.

La parte insolubile che rimane dalla lisciviazione delle materie fuse varia per quantità e composizione, secondo la natura dei materiali adoperati. Circa alla quantità di tali residui, Karmrodt ottenne da 100 p. di materia fusa e come media di 10 analisi per cenci di lana 28,3; pel corno 18,7, pei peli 23,0; pel cuoio 35,1; pel carbone animale di cattiva qualità 38,7.

Quanto alla composizione, da tre campioni di residui insolubili ottenne ciò che segue.

Potassa	12,2	16,70	10,20
Calce	16,2	18,40	19,60
Magnesia	2,1	1,30	1,00
Allumina	4,8	10,20	14,20
Ferro con sesquiossido	10,1	2,10	3,10
Manganese	0,4	0,05	0,70
Rame	tracce	0,40	0,02
Silice	21,1	29,70	26,40
Acido solforico	1,2	0,30	1,80
Acido fosforico	10,4	6,40	4,90
Carbone	6,1	4,20	0,20
Solfo, cloro, cianogeno e perdita	9,4	10,34	8,88
	100,0	100,00	100,00

Richardson esaminò pure i residui derivanti dalla fabbrica presso Newcastle-on-Tyne:

Solfato di potassa con tracce di solfato di calce e cloruri di sodio e magnesio	9,00	3,21
Fosfati di calce, magnesia e ferro	13,74	6,24
Sesquiossido di ferro	13,34	19,58
Calce e magnesia	5,08	7,23
Sabbia e silice	23,97	29,24
Carbone e umidità	34,81	34,50
	100,00	100,00

Il campione della prima analisi derivava da una lisciviazione recente. Quello della seconda era rimasto lungo tempo esposto all'aria nella fabbrica.

Fu proposto di valersi dei residui insolubili o per concime, o come agente decolorante. Furono pure usati per fabbricare l'allume, aggiungendovi acido solforico e solfato d'allumina. Karmrodt ed Hoffmann suggerirono ancora di trattarli colla calce, affine di rendere libero l'alcali decomponendo il solfato di potassa.

Osservazioni sulla genesi del prussiato giallo. — Liebig pel primo opinò che il prussiato giallo non esista nelle materie fuse, e Rongeo sostenne, pel contrario, che veramente vi si trovi. Dalle ricerche di Nöllner e di R. Hoffmann fu confermata l'opinione di Liebig, avendo essi osservato che allorquando si lascia raffreddare lentamente la massa non si ritrae che del solo cianuro di potassio. Reimann crede che la rapida conversione del cianuro in ferrocianuro o prussiato derivi dal trovarsi del solfuro di ferro amorfo, in istato di somma divisione, nei materiali fusi, mentre il solfuro cristallizzato, che talvolta vi sussiste quando la temperatura fu troppo elevata, non operi che lentamente la mentovata conversione. Per conseguenza la materia fusa non conterrebbe che cianuro di potassio, mentre allorchè si tratta con l'acqua succederebbe la reazione per cui si trasforma in prussiato.

Processi moderni per la preparazione del prussiato giallo di potassa.

Parecchi nuovi metodi furono immaginati affine di fabbricare il prussiato giallo di potassa con spesa minore, o con materiali che si sperdevano come inutili, e noi li verremo descrivendo con debiti particolari.

Fabbricazione coi residui della calce del gas. — Spence propose la calce che servì alla purificazione del gas illuminante per ricavarne del prussiato giallo, mescolando quattro chilogrammi di vetriolo verde in soluzione con due chilogr. di calce viva, e stemperando la mescolanza in quel liquido azzurro che si forma allorchè si adopera la calce per via umida allo scopo suddetto, aggiungendo poi acido solforico fintantochè il liquido azzurro cessi d'ingenerare un coloramento nero in una soluzione di solfato di ferro. Decanta il liquido, lo feltra, aggiunge una soluzione di solfato di ferro, lascia deporre il precipitato e lo lava con acqua. Il precipitato consta principalmente di azzurro di Prussia, che mescola con tre chilogr. ½ di potassa e scalda per tre ore a temperatura di 84°, agitando di frequente. Feltra, svapora a pellicola e versa in un cristallizzatoio, indi fa ricristallizzare il prussiato di potassa ottenuto.

Se la calce fu adoperata in istato secco per la purificazione del gas, la stempera nell'acqua calda e rimuove il liquido di tempo in tempo, affinchè si sciolga ciò che vi è di solubile. Feltra, scalda a bollitura, aggiunge ossido di ferro, fa bollire per alcuni minuti, versa il tutto in un tino e decanta il liquido scolorito. Aggiunge una tenue quantità di potassa, finchè non vi ingeneri più del precipitato, lascia deporre e travasa il liquido con sifone. Scalda il liquido a bollitura e vi aggiunge una data quantità di sesquiossido di ferro uguale a un dipresso al peso della potassa già adoperata. Bolle ancora per alcuni minuti, separa il sedimento, svapora la soluzione a pellicola e la versa nei cristallizzatoi.

Fabbricazione coll'ossido di ferro che serve a purificare il gas. — Thompson esaminò l'ossido di ferro pel quale si fa filtrare il gas illuminante, e vi riscontrò solfo libero, in quantità notevole, ossido di ferro, carbonato di calce, cellulosa in piccola quantità, alcuni idrocarburi solubili nell'acqua, doppio cianuro di ferro verde, ferrocianuro di ferro azzurro, solfocianuro di calcio, solfocianuro d'ammonio, sale ammoniaco, solfato di calce, acido cianidrico ed acqua. Trattando tale materia coll'acqua calda, ne estrae le parti solubili, e rimangono indisciolti il cianuro di ferro verde e il cianuro di Prussia, con ossido di ferro ecc., il primo dei quali si trasforma in azzurro di Prussia, quando rimanga esposto all'aria. Dall'azzurro di Prussia bollito con potassa si consegue il prussiato giallo.

Boulton lava con acqua il detto ossido di ferro con cui fu purificato il gas, per separarne le parti più fine, e poscia fa digerire con lisciva caustica alcalina. Si svolge ammoniaca che dev'essere condensata. Il liquido è filtrato ed è evaporato per ritrarne prussiato di potassa. Prima anche di mettere in opera la lisciva alcalina si può estrarre l'ammoniaca col mezzo dell'acido solforico o dell'acido cloridrico diluito, e poscia, come fu esposto, ricavare il prussiato dalla materia indisciolta.

Fabbricazione del prussiato giallo dal guano. — Turner sottopone il guano a distillazione in una storta comune, raccogliendone i prodotti volatili entro un condensatore, e tenendo il calore dapprima al rosso scuro e spingendolo in fine siquanto più in alto. Si svolgono cianuro d'ammonio, carbonato di ammoniaca e carburi d'idrogeno, i due sali si fanno sciogliere nell'acqua, e si aggiunge protocloruro di ferro, indi acido cloridrico a neutralizzare l'ammoniaca libera. Ne precipita dell'azzurro di Prussia, che poi si converte in prussiato giallo colle maniere consuete.

Un altro processo è il seguente, immaginato da Turner e Burdin. Si fanno fondere 15 chilogrammi di potassa al calor rosso e si aggiunge a piccole porzioni una mescolanza di chilogr. 2,50 di carbone, 1,25 di ematite in polvere fina. Si rimuove ben bene la mescolanza, e quando il recipiente è ancora caldo si aggiunge una seconda mescolanza, fatta con chilogr. 2,50 di carbone, 1,25 di pece e 2,50 di guano secco, e si finisce con una terza mescolanza di chilogr. 7,50 di guano e 3,50 a 4 di pece. La materia fusa che si ne ricava contiene una proporzione di potassa, come se si fossero adoprati 15 chilogr. di potassa e 30 di carbone.

Bunk osservò che taluni dei componenti del guano reagiscono svantaggiosamente nella fabbricazione del prussiato, per cui crede più opportuno di macerarlo dapprima nell'acqua fredda e sciogliere l'ossalato e gli altri sali d'ammoniaca, indi trattare il residuo con acido cloridrico diluito per togliere il fosfato e l'ossalato di calce e d'ammoniaca, e per tal modo ha un residuo di acido urico, di urati e di materie organiche. Tale residuo, trattato con potassa, fornisce degli urati alcalini, i quali possono essere decomposti ad ottenerne l'acido urico, e tanto questo quanto gli altri si possono adoperare per la preparazione del prussiato. Se poi, in cambio di valersi dell'acqua fredda si usa la bollente, si hanno sciolti gli urati coll'ossalato ed altri sali ammoniacali, e dalla soluzione si ha un residuo fisso che può giovare per ottenere il prussiato.

Comunque si mettano in opera i prodotti del guano, devono essere mescolati colla pece, entro un cilindro rotondo A (fig. 46) contenente una vite che gira intorno al proprio asse sostenuta su due capi del cilindro, e posta in movimento da una ruota dentata B montata ad uno degli estremi fuori del cilindro. Si introducono le materie per mezzo di un'apertura C

Figura 46.

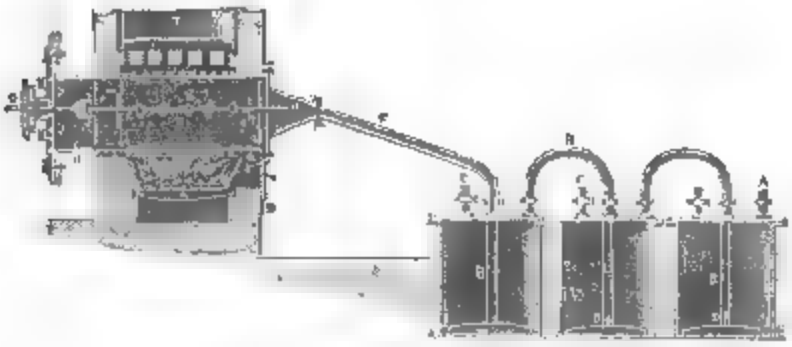
che è verso uno degli estremi del cilindro, e precisamente dove l'asse della vite s'imperna nella ruota di movimento, e per tal modo la mescolanza trasportata e rovesciata dalla vite si va facendo più intima fino all'uscita D, la quale è all'estremo opposto del cilindro.

Fabbricazione del prussiato giallo col mezzo del carbon fossile. — Swindels fu il primo che propose di trarre partito dell'azoto contenuto nel carbon fossile nella fabbricazione del prussiato di potassa. Fa fondere del solfato di soda o di potassa in un forno di riverbero, aggiunge a grado una parte di limatura di ferro con otto parti di tartrace triturato, finchè la quantità di questa mescolanza corrisponde alla metà in peso del solfato. Si mescola durante l'aggiunta, ed anche per un quarto d'ora dopo l'ultima carica, si toglie la materia dal forno, si pone a raffreddare, si liscivia, si concentra alla densità di 1,32, e si versa in cristallizzatoi. Si purifica il sale con nuova cristallizzazione. Nelle acque madri si riscontra del carbonato e del solfuro alcalino.

Fabbricazione del prussiato in uno colla condensazione dei sali ammoniacali. — Henrich dispose un apparecchio speciale per fabbricare il prussiato e condensare ad un tempo l'ammoniaca. Mescola la potassa con una parte di rimasugli o battiture di ferro, aggiungendovi la materia minerale nella proporzione consueta, e introduce la mescolanza in un cilindro di lamina di ferro h (fig. 47) collocato su

mattoni refrattari e scaldato dal focolare U. La fiamma circola all'intorno del cilindro e si sfoga al di sopra dove scalda la cassa T, in cui si svaporano i liquidi. Nel mezzo del cilindro vi è un'asta N N che l'oltrepassa ai due estremi, portata da due dischi mobili I I, fra cui stanno i materiali da cuocere. L'asta porta dei bracci, che servono a mantenere in moto la materia scaldata. Al cilindro nella parte anteriore va congiunto un pezzo R, in cui si raccoglie il prodotto calcinato e d'onde cade entro casse che vi si vanno sottoponendo. I gas che si svolgono s'introducono nello spazio D, passano nel tubo F, vanno a gorgogliare nell'apparecchio di Woulf B D B, ciascun recipiente del quale è munito di chiave C C con una ultima chiave A, la quale rimane aperta per l'uscita dei gas permanenti. Nel primo periodo dell'operazione un operaio fa girare l'asta ora in un verso, ora nell'altro, e dopo un ora trova già meno di resistenza nel seguitare il movimento, e quando ciò può eseguire assai più speditamente, continua solo

Figura 47.



per 10 minuti. La fusione è compiuta, si apre la chiusura anteriore, si fa passare la materia nello spazio R, facendola uscire col ritrarre l'asta coi dischi, e si ricomincia una nuova operazione.

Fabbricazione del prussiato giallo coi vapori delle materie animali, scomposte per riscaldamento — Si deve a Berry il processo che stiamo per descrivere. Prepara i materiali con grande cura e si vale di carbone vegetale in pezzetti della grossezza di una noce. Scioglie il sale di potassa nell'orina o nell'acqua e il ferro nell'acido acetico o nell'acido nitrico, e bagna il carbone colla soluzione potassica e poscia con quella di ferro, che poi dissecca ad un calore che non possa operare decomposizione. Si vale di materiali o in polvere e secchi, o bagnati, e secondo il metodo scelto li usa in proporzione diversa, come dalla tabella seguente:

	Per via secca	Per via umida
Potassa	20	30
Nitro	10	10
Limatura di ferro . .	20	—
Acetato o nitrato di ferro .	—	15
Coke o carbone vegetale da	45 a 55	45 a 55
Sangue disseccato per distillazione	50	50

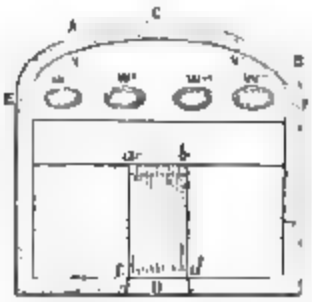
S'introducono i materiali in serali in una serie di storte verticali poste in una fornace simile a quella per la estrazione del gas, e si distilla la materia animale in istorta separata, d'onde si trae poi il carbone per valersene in cambio di una parte del coke o del carbone vegetale. Tale sostituzione è continuata finchè si abbiano due qualità di carbone animale, una quasi priva di azoto, e l'altra nello stato naturale.

Le storte contenenti i materiali alcalini sono scaldate a rovente prima che si incominci la distillazione delle materie animali, affinchè i gas possano reagire a temperatura elevata, necessaria alla genesi dei cianuri. Allorchè lo sviluppo del gas è pochissimo, come si conosce da un foro di assaggio che è nel tubo della storta, l'operazione è a termine, e la carica è cavata fuori. Si lisciviano le materie secondo il vecchio processo.

L'apparecchio immaginato a quest'uopo è rappresentato dalle figure 48, 49, 50 e 51. La figura 48 fa vedere la sezione orizzontale costrutta per ricevere quattro storte elittiche W W' W'' W''', della lunghezza di 1m,80 a 2 m, del diametro maggiore di 45 cent. e del diametro minore di 25. La fornace è arcuata nel lato A B C, affine di riverberare il calore sul dorso delle storte, le quali sono collocate in una posizione che si considera essenziale, cioè nel piano focale E F della capacità elittica. La grata del forno D è rappresentata dalle sbarre a b c d, e a combustibile si adopera il carbon fossile od il coke. Il recipiente distillatorio I (fig. 49) è in un compartimento separato, e porta un tubo K che lo congiunge colle storte elittiche, entrando in e nella storta W ed in

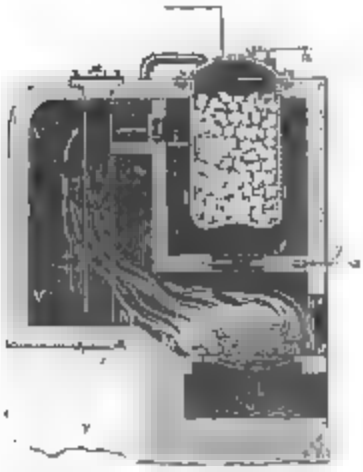
s' nella storta W'' (figg. 50 e 51), n e n' sono due chiavi portate dal tubo K K' (figg. 50 e 51); l indica una valvola di sicurezza (figg. 49 e 51) ed s' è il coperchio del recipiente distillatorio (fig. 51). L è il cenerajolo e a c è la porta della fornace. XX (fig. 49) è uno spazio aperto, coperto di sopra, ed una specie di tettoia, difesa dalla fornace, al dissopra della quale le storte cilindriche sono collocate e caricate

Figura 48.



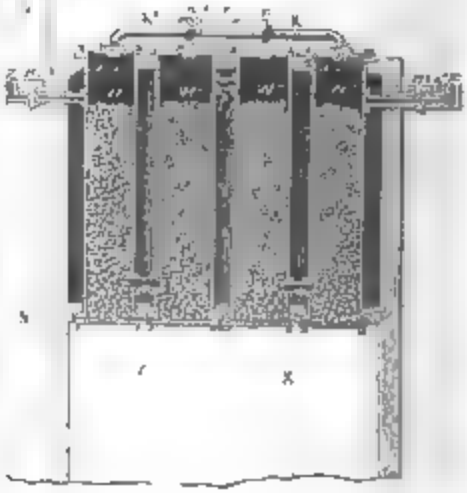
Le frecce fanno conoscere la direzione della corrente della fiamma e dell'aria calda, che passa attraverso gl intraspazii delle storte, e sale in alto, indirizzandosi nell'apertura y che è nel muro, apertura provveduta di una valvola o registro che si chiude a volontà. Il calore, entrando per y e circondando il recipiente I I, ne scalda le pareti. Un altro registro

Figura 49.



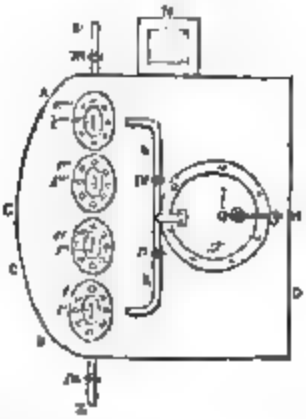
f g può essere aperto allorquando occorra di scaldare I I a fuoco diretto. Finalmente un terzo registro s impedisce il passaggio diretto del fumo per l'apertura y e lo fa passare nel camino N. Ivi è poi una comunicazione diretta fra il camino e quella parte del forno che contiene le storte, così che il calore riflesso da V e da V non passa a scaldare il recipiente I I se non dopo avere condotto alla temperatura conveniente le quattro storte. La fig. 49 fa vedere il piano inclinato M M, che si vede di prospetto nella figura 48; come pure si vedono le giunture delle storte coi loro sfogatoi s s' per l'uscita

Figura 50.



dei gas, coi sono annesse le chiavi n n' (fig. 50). Nella fig. 51 r r' r'' r''' sono i coperchi delle storte, con ciascuno un foro, chiusi dagli otturatori e e' e'' e'''. Comunque le storte siano collocate, deve esservi modo

Figura 51.

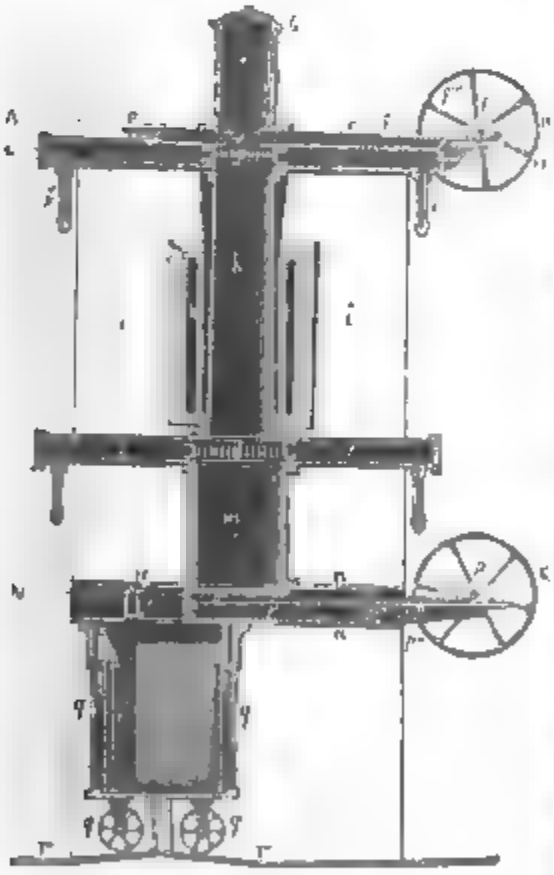


di mutare la direzione della corrente dei gas, il che facilmente si ottiene tenendo chiuse per un'ora le chiavi n n', tenendo aperte le altre n' m (fig. 50), così che il gas fluendo per n passi nel braccio K',

entri nella storta *m*, passi per la comunicazione *o* in *m'*, di là continui per l'altra comunicazione *p* in *m''*, indi per la terza *q* in *m'''*, e finalmente esca per lo sfogatoio *s*. Ciò deve seguitare per un'ora, per l'ora seguente, chiudendo le chiavi *n'* ed *m* ed aprendo *n* ed *m*, la corrente del gas è costretta a procedere per una via opposta ed uscire per *s'*. Qualunque sia lo sfogatoio d'onde il gas si sprigiona, questo si deve accendere. Il mutamento di indirizzo che si dà alla corrente gassosa dispensa fino ad un certo punto dall'agitare la materia contenuta nelle storte, nondimeno è pur uopo che di tempo in tempo si dia un rimestamento, col mezzo di una verga di ferro che s'introduce nei fori *e e e e*, i quali dovranno essere richiusi subito dopo.

Schlatz modificò l'apparecchio di Berry, e la figura 52 ne rappresenta una sezione verticale. Vedesi innalzarsi un cilindro *a* di lamiera di ferro, fornito

Figura 52.



con un coperchio *b* e sostenuto da una lastra di ferro *c c*. Nella lastra vi è un foro circolare, corrispondente all'interno del cilindro, è fissata sopra un'armatura di ferro *d*, in cui si muove un registro *e*, avente pure un foro circolare, il qual registro può essere spinto innanzi e ritirato a coprire il foro della lastra *d*, dandogli il movimento, allorchè occorra, col mezzo di una verga *f* la quale è congiunta colla dentiera *f'*, il rocchetto *f''* e la ruota *f'''*. Al di sotto dell'armatura di ferro vi è un camino *g*, il quale comunica, col mezzo di una grata circolare, colla storta *h*, e la grata è mobile affine di potere nettarla secondo il bisogno. Il forno è collocato sotto il camino *g*, a questo ai due estremi, al di là del muro *r r*, porta due tubi sfogatori *i i*. La storta verticale *h* è formata di lamiera di ferro, di forma tubulare, ed è circondata da sabbia, onde lo spazio *y y*, perchè si possa espandere e restringere liberamente. Il luogo in cui si fa fuoco circonda la parte inferiore della storta, e vi ha un cilindro *k k d*, argilla refrattaria, intrapposto fra esso e la sabbia, esso pure è incamiciato di mattoni refrattarii. La storta *h* è sostenuta da un secondo camino *l*, a spazio vuoto *l l*, con una grata circolare in mezzo, e i due tubi sfogatori agli estremi, lo spazio vuoto comunica col mezzo della grata con un cilindro verticale *m*, di un diametro maggiore della storta, ed in cui si raccolgono le materie che cadono durante il raffreddamento, rimanendovi difese dal contatto dell'aria esterna. È sostenuto da una cassa rettangolare *n n*, entro cui s'introduce un registro cilindrico *o'*, fornito di una lastra *o o* e attaccato ad una verga di ferro *p* con dentiera *p*, un rocchetto *p'* e una ruota *p''*, coi quali congegni si può aprire e chiudere la comunicazione col serbatoio *q q*, e posto non immediatamente al di sotto al centro dell'apparecchio. Il serbatoio può essere fatto scorrere sulle ruote *q' q'* ed ha un coperchio ad orlo, il quale chiude strettamente all'interno il foro della cassa *n*. In esso è contenuto un crivello cilindrico di filo di ferro *r*, il quale può essere tratto col mezzo d'impugnature dal serbatoio *q* quando è pieno, e rimesso dentro quando è vuoto. Detto serbatoio, portato sulle guide *r r'*, è sollevato col mezzo di un apparecchio tanto da avere l'orlo contro la parete inferiore di *n*.

Il processo dell'operazione è incamiciato nel modo seguente: si empie la cupola *a* con pezzetti di carbone e di coke grossi come una noce, a cui si mesce è della potassa secca e del ferro in limatura od ondato, indi si chiude col coperchio *b*, tirando il registro *e* in modo che la carica debba cadere entro la storta *h*. Il diametro della cupola, della storta e del cilindro di raffreddamento essendo gradatamente più largo, i materiali introdotti assumono una forma conica fra le grate, contribuendo così al regolare afflusso ed efflusso dei gas ed a prevenire l'estruzione delle grate. I tubi *i i* essendo connessi colla parte dell'apparecchio da cui si sprigionano i gas

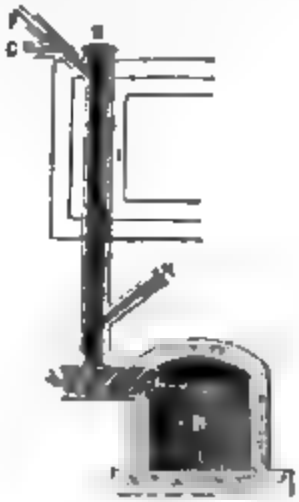
azotati, questi sono costretti ad avvenire fra i materiali della storta. La riduzione della potassa in potassio succede soltanto in quella parte della storta che è circondata dal fuoco, ma il metallo tendendo a salire per la sua volatilità, fa sì che incontri i gas azotati e seco loro si combini formando dei cianuri. Con questo mezzo è accresciuta l'azione chimica e si previene la perdita derivante dall'evaporazione del potassio. I gas escono per la porta inferiore, entrano nel camino n nei tubi che gli sono aggiunti, ma non senza avere attraversata una quantità sufficiente di materie, in modo che tutto il loro azoto rimanga assorbito. Se poi il contenuto della storta fosse troppo polveroso, il passaggio dei gas potrebbe essere mutato condurendoli nei tubi liberi per esaurirsi, come si usa nella fabbricazione del gas illuminante. Dopo che l'operazione continuò per un tempo abbastanza lungo perchè una parte del potassio sia saturo di cianogeno, si tira il registro o al di sotto della storta e si fa cadere una parte del materiale nello spazio sottoposto, indi facendo muovere lo stesso registro in avanti, si fa passare entro il serbatoio qq, mentre si introduce una nuova quantità di materiale nella cupola n, come si fece da principio. Per questo modo la fabbricazione è continua per tutto quel tempo in cui affluiscono dei gas azotati.

Un altro processo in cui si trae partito dei gas azotati, ma in istato ammoniacale, è quello che fu proposto per la prima volta da Kuhlmann, messo in opera da Lamming e disposto con apparecchio nuovo da Lucas. Fu descritto in addietro, come può vedersi a pag. 367.

Fabbricazione del prussiato giallo col mezzo del gas illuminante. — Bicha cercò di ritrarre partito dalla maggior parte dell'azoto contenuto nel litantrace per trasformarlo in cianogeno. Distilla il carbon fossile per fabbricarne il gas, e, condensandone il bitume, fa passare i prodotti gasosi attraverso una storta cilindrica piena di carbone alcalizzato. Essa è mantenuta piena di continuo, facendo succedere nuova carica alla precedente con tale avvertenza che la porzione trasformata sia sostituita da nuova materia. Il suo apparecchio consta di una storta cilindrica A (fig. 53), che si empie del carbone alcalizzato, levandone il coperchio B. I materiali solidi che cadono giù dalla storta son fatti passare, mediante un elica e, entro una camera D, ove sono lasciati a raffreddare, e poscia estratti per la porta E, chiusa con uscio a tenuta d'aria. I prodotti gasosi e vaporosi entrano pel tubo F, e l'aria seco loro si mescola, introducendosi per l'altro tubo C a valvola regolatrice. I gas discendono lungo la colonna dei materiali, ed escono esauriti da tubo H, mentre la parte decomponente della storta è scaldata col mezzo del camino I, il quale è comunque col focolare in cui arde il combustibile.

Fabbricazione del prussiato giallo col mezzo dei composti ossigenati dell'azoto. — Si deve pure a Bicha la prima proposta di giovarsi industrialmente

Figura 53.

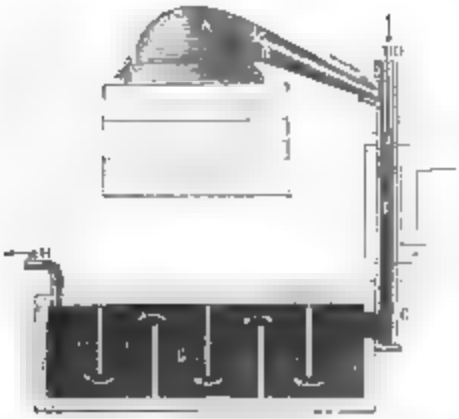


dei composti ossigenati dell'azoto per la fabbricazione dei cianuri. Si abbia un alambicco A (fig. 54) in cui si deve distillare olio denso di catrame per ottenerne idrocarburi a vapore, i quali sono condotti per mezzo del collo B nella storta cilindrica C C. Frattanto si introducono o protossido, o biossido d'azoto, o vapore nitroso, o vapore nitrico e mescolarsi cogli idrocarburi vaporizzati, introducendoli pel tubo D, perchè si incontrino con essi nella storta cilindrica C C, che è di metallo o di argilla refrattaria, piena di pezzetti di mattoni refrattari, e scaldata in E col mezzo di un focolare i cui prodotti della combustione sono avviati per F, e procedono conforme all'andamento delle due frecce. I vapori idrocarburati e i nitrici incontrandosi in a, e scendendo lungo la storta scaldata in E, si scompongono scambievolmente per effetto dell'alta temperatura. Se il composto azotato è in eccedenza, si forma una quantità notevole di ammoniaca, ma se eccedono gli idrocarburi, l'azoto è trasformato totalmente in composti cianici. Nell'ultimo caso si forma in abbondanza del nerofumo, che è trasportato dalla corrente nella camera G, e ivi deposto. Il prodotto volatile residuo può essere condensato col mezzo di una soluzione alcalina o metallica, ovvero si può avviare sopra un alcali fuso o sul carbone alcalizzato, come si fa comunemente per la fissazione del cianogeno.

Crane e Jullion disposero alquanto diversamente l'apparecchio con cui ottenere il cianogeno dai composti ossigenati dell'azoto. La fanno mescolare o con un idrocarburo in vapore, o con idrogeno e ossido di carbonio quali si svolgono dal carbone di legno ro-

vente attraversato da una corrente di vapore, procurando che i gas commisti siano in tali proporzioni, che l'idrogeno vi si riscontri in lieve eccedenza, di modo che tutto l'azoto si converta in ammoniaca ed acido cianidrico. Per attivare la reazione, si fanno feltrare attraverso la spugna di platino o l'amianto platinato

Figura 54.



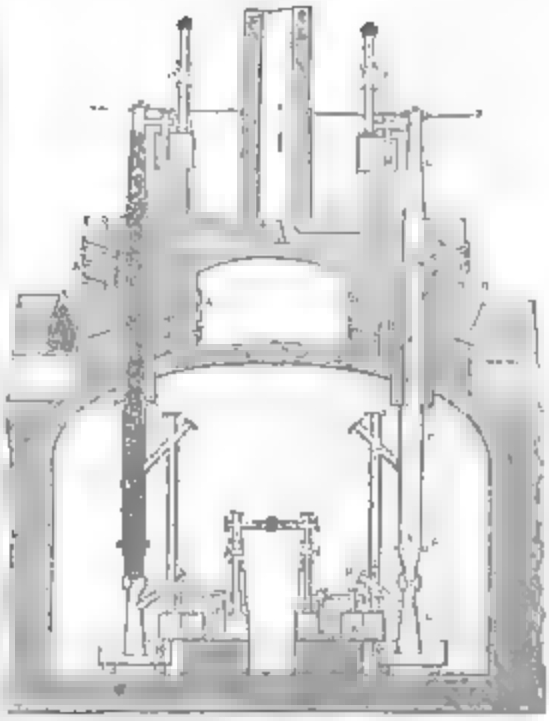
al calore di circa 320°. I prodotti, condotti in un tubo immerso nell'acqua bollente, vi si raffreddano alquanto senzachè si condensi carbonato d'ammoniaca, il quale è poi raccolto in altro recipiente. Gli altri prodotti sono poi assorbiti da una sostanza capace di combinarsi coll'ammoniaca e coll'acido cianidrico, come sarebbe un sale di ferro, ad ottenere azzurro di Prussia ed un sale ammoniacale.

Fabbricazione del prussiato di potassa col mezzo dell'azoto atmosferico. — Brooks fino dal 1848 fece alcune esperienze per la combinazione diretta dell'azoto col carbonio, e sostenne l'opinione che la combinazione si compia senza il concorso necessario della potassa, come altri credevano; ma Hughes e Bramwell, nelle loro celebri esperienze sulla fabbricazione del cianuro di potassio col mezzo dell'azoto e del carbone alcalizzato, dimostrarono manifestamente come non s'ingeneri nè cianogeno nè cianidrato d'ammoniaca qualora la potassa non vi concorra.

I primi che applicarono industrialmente questa sorgente di cianogeno per ritrarne dei cianuri furono Persoz e Bossière, saturando del carbone vegetale colla potassa in pezzetti della grossezza di una nocciuola, preferendo il carbonato alcalino all'alcali caustico, curando che il carbone alcalizzato fosse perfettamente secco, che l'alcali non eccedesse di troppo nè fosse in troppo scarsa misura. La densità del carbone può far variare di molto la dose de l'alcali, cioè da 25 a 100 di questo per 100 parti dell'altro; un carbone forte richiede da 30 a 40 parti di carbonato di potassa. Devesi introdurre l'azoto in esuberanza affine di effettuare l'operazione, ma non in corrente troppo rapida, perchè in allora trasporterebbe seco una porzione del cianuro formatosi e dell'alcali non ridotto. La combinazione poi dell'azoto col carbonio succede molto più rapidamente, quando il gas è costretto a feltrare attraverso una lunga colonna di carbone alcalizzato, ad alto grado di calore e sotto una certa pressione, poichè è costretto per tal modo a penetrare nei pori del carbone e a percorrere con un certo attrito fra gl'interstizi dei pezzetti del carbone stesso. A quest'uopo si ha l'edificio quale è rappresentato in sezione verticale dalla figura 55.

A A è il corpo di muratura della fornace, di cui la parte C dev'essere scaldata intensamente e regolarmente al più possibile. D è un recipiente cilindrico di argilla refrattaria, aperto ai due estremi,

Figura 55.



con sopra una copola a cono E, che si chiude a coperchio, e sostenuta al disotto dall'orlo F di un altro recipiente che fa da spegnitoio, ed in cui si fa arrivare la materia di mano in mano che è saturata. Il recipiente cilindrico o storta si empie di carbone di legno in pezzi, impregnato col 30 per 100 di buona potassa d'America, e ha 50 centimetri di diametro interno, la lunghezza di più di 3 metri, e deve essere scaldato al rosso bianco. Il refrigerante

F è fatto con lamina di ferro. In B vi è un forcello che si mantiene pieno di coke, ed in cui si fa passare sloratamente, col mezzo di una tromba aspirante e premente, un afflusso continuo d'aria, la quale, filtrando attraverso il coke incandescente, si spoglia di ossigeno, per cui esce al dissotto, secondo l'andamento delle frecce, in un miscuglio di azoto e di ossido di carbonio, che circola all'intorno del recipiente cilindrico, e ripassa per i condotti che si vedono nel disegno. A termine di dieci ore di scaldamento, il carbonato di potassa di cui è impregnato il carbone di legno è trasformato per buona parte in cianuro di potassio. Dall'altro lato della figura in A A apparisce come debba essere pieno di materiale lo spazio contenuto nel vuoto dell'intera colonna cilindrica. Per mezzo dei condotti H H, la corrente gazosa va a gorgogliare entro le sottoposte vasche che fanno da valvola idraulica, e in cui si è o dell'acqua o una soluzione di sale di ferro. I gas permanenti sono aspirati da una tromba in comunicazione coi tubi I.

L'operazione è continua, di mano in mano che si fa discendere la materia nello spegnitoio, se ne carica della fresca per l'alto, di guisa che non occorre di lasciar raffreddare interpolatamente il corpo cilindrico e di sospendere per conseguenza l'afflusso dell'aria disossigenata.

Il tempo che occorre per ridurre l'alcali e trasformarlo in cianuro procede in ragione inversa dell'intensità del calore, quando si è a temperatura candente bastano due o tre ore per l'effetto. Il carbone cianogenato fatto ardere nel recipiente sottoposto ed ivi raffreddato passa nella soluzione salina, la quale deve contenere un lieve eccesso di sale di ferro a prevenire la formazione del formiato e del carbonato di ammoniaca.

Perez forni i seguenti particolari, dai quali risulta a qual prezzo tornino 1000 chilogr. di prussiato di potassio seguendo il metodo descritto:

	Lire
7000 chilogrammi di carbone in pezzetti a lire 2.50 per 100 chil.	175
100 chil. di potassa a lire 50 per 100 chil.	500
30 tonnellate di coke a 8 lire la tonnellata	240
20 tonnell. di litantrace a lire 2,50 la tonn.	50
Una tonnellata di minerale di ferro argilloso	25
Spesa per 120 uomini e ragazzi	375
Consumo, rottame ed altre spese	500
	1865

Armengaud immaginò un altro processo, diverso da quelli descritti, e che si opera in una fornace, quale è veduta in sezione verticale nella fig. 56. A è una grata su cui si brucia del combustibile facendovi entrare forzatamente dell'aria carica di vapore acqueo, B è un camino che si empie con coke, C è il corpo della fornace con pavimento metallico e che si empie di carbone vegetale alcalizzato, E è il camino nel quale è collocato un apparecchio per divergere i prodotti gazosi, i quali sono costretti a gorgogliare in una soluzione salina, affine di assorbire l'ammoniaca, F è la porta per caricare e

Figura 56.

scaricare il carbone alcalizzato, G è la porta della fornace; H è il cenerario. In questo modo di operare succede una reazione tra il vapor d'acqua, gli elementi dell'aria ed il coke incandescente, per cui si trovano a fronte dal carbone alcalizzato, dell'idrogeno semplice e protocarbonato e dell'azoto, con che si ha la formazione del cianuro di potassio.

Altre disposizioni comuni a taluna delle descritte furono pure proposte da diversi chimici, e fra di esse ci restringeremo a rammentare quella di Marguerite e Sourdeval per la fabbricazione del cianuro di bario, di cui, come abbiamo detto in addietro, fu tenuto discorso parlando delle applicazioni industriali della barite.

Altre maniere per ottenere il prussiato giallo dai prodotti gazosi azotati. — Bailie propose eziandio di adoperare i gas perduti, quali escono dalla fabbricazione del nero fumo, e che contengono principalmente di ossido di carbonio e di azoto, procurando un aggiunta di questo col mezzo dell'aria passata sul ferro arroventato, o da una mescolanza di aria e di idrogeno che attraversò dei pezzi di mattone in cilindri tenuti al calor rosso, ovvero anche da una mescolanza di aria e di qualche idrocarburo, sottraendone i umidità per condensazione e l'acido carbonico colla calce. L'azoto, comunque ottenuto, è condotto a filtrare pel carbone alcalizzato, come fu descritto in addietro.

Fremy si valse del residuo azotato che si produce nella fabbricazione dell'acido solforico e dell'acido ossalico, valendosi di storte piene di carbone alcalizzato e di una fornace a riverbero, costrutta in modo da agevolare il contatto dei gas al calore rosso con una mescolanza di 100 parti di solfato di potassa, 84 di creta calcare, 100 di litantrace ammonizzato, 30 di ferro in limatura od in tornitura.

Fabbricazione dei prussiati col mezzo dei solfocianidi solforati, i quali danno nascimento a sol-

fare di carbone nella loro decomposizione. Gelis inventò questo nuovo metodo per lubrificare i prussiati gravandosi dell'ammoniaca e del solfuro di carbonio, che si hanno da solfocianuri, nome col quale egli comprende i solfocarbonati, i solfocarbammati ed i solfocianati.

Prepara dapprima del solfocarbonato di solfuro d'ammonio. Lorsque vengono dovutamente una mescolanza di monosolfuro d'ammonio e di ammoniaca caustica nel solfuro di carbonio per agevolare la reazione aggiunge alla mescolanza del liquido un olio qualunque nella proporzione di 2 a 3 per 100 del peso del solfuro di carbonio adoperato. L'olio è saponificato dall'ammoniaca eccedente e diviene per ciò un emulsivo che trasforma la mescolanza in una gelatina opaca la quale rende più rapida la combinazione e si compie in poche ore. Il composto è indicato da ciò che la mescolanza si schiara e diviene un liquido uniforme e trasparente di un colore rosso bruno molto bello. Il sapone ammoniacale rimane galleggiante e può essere decantato ed usato per nuove operazioni. In cambio dell'olio si possono adoperare gli idrocarburi liquidi e pesanti che si traggono dagli schisti e dal legno, i catrami, ecc.

La combinazione del solfuro d'ammonio e di quello di carbonio si eseguisce in un cilindro di lamiera di ferro, con chiavetta al fondo per farne uscire il liquido e sospeso per centro su due sostegni sui quali può muoversi dondolando a compasso. Per la carica porta un tubo che mette capo nella parte inferiore.

Quando si opera a temperature ordinarie si produce, come notammo, il solfocarbonato di solfuro di carbonio, ma quando si scalda tra 90 e 100 centigradi, ed applicando direttamente il calore o in bagno maria, e col vapore surriscaldato si ritiene nel liquido, si ottiene o bisogna per ottenere del solfocianuro di ammonio. In questo caso durante la decomposizione si svolge una quantità notevole di solfuro di ammonio ed anche di monosolfuro d'ammonio, i quali distillano in vapore dalla caldaia del gasometro in cui si opera, e sono condensati in recipienti di lamiera di ferro e può comportarsi che contengono dell'ammoniaca. Per tal modo si raccolgono dei monosolfuro di ammonio con eccesso di ammoniaca, che può servire per l'operazione seguente. È modo che si dica come la quantità del solfuro ammoniacale raccolta sia maggiore di quella posta in opera in principio. Rimane nell'apparecchio distillatorio un liquido nerolorio che tiene in soluzione il solfocianuro d'ammonio, che deve essere trasformato in sale di potassa o di soda affine di poterlo evaporare senza decomposizione.

Per riuscire a questi effetti si deve prendere una piccola quantità del liquido, ed eseguire un saggio affine di determinare in quale proporzione si ha il solfocianuro ammoniacale, fatto ciò, si aggiungerà nella caldaia una soluzione di monosolfuro di potassio o di soda o di carbonato di una di esse, in dose equivalente per compiere la trasformazione. Versata il composto potassico o sodico si chiude la caldaia e si scalda di nuovo come si precedeva. Succede una doppia decomposizione per cui si forma del solfocianuro potassico o sodico e si svolge del monosolfuro di ammonio, che si raccoglie nel solito condensatore di lamiera di ferro. Si conosce che l'operazione è compiuta dacchè distilla solo del vapore acqueo. In allora si cessa il capitolo della caldaia, si decanta il liquido entro bacino che ha un agitatore sul fondo e la concentrazione è compiuta. Anche il liquido non raggiunga una certa densità e la temperatura non oltrepassi 100 si solfocianuro non soffre alterazione, ma, concentrandosi e scaldandosi di più, si segue di decomporsi.

L'evaporazione è a termine allorchè la crosta che si forma gocciola sopra un corpo freddo si forma una goccia limpida che per lentezza di raffreddamento si deve raffreddare, ed il solfocianuro cristallizza si decanta l'acqua madre, si fan sgocciolare i cristalli, si seccano e si passa a convertirli in cianuro semplice. Per ciò fare si mescolano 100 parti di cristalli secchi con 60 di ghisa sminuzzata e polvere di rottami di ferro malleabile, si porta al rosso un crogiuolo di ghisa e vi si introduce a poco alla poco la mescolanza. La materia si fonde e sciogliendosi del solfuro di ferro e del cianuro alcalino. Si può anche adoperare e con profitto la terracotta e la lamiera di ferro, purchè sia stata ravvivata con mezzo dell'idrogeno in crogiuolo ed in muffola di ferro o di ghisa a cupola molto bassa. In questo caso si può preparare a temperatura più bassa con maggior copia di prodotto e si conosce che la reazione è al termine allorchè la materia fusa nel crogiuolo scolta in un poco d'acqua, non colora di rosso sangugno i portali di ferro.

Allorquando si voglia ottenere un cianuro semplice si scioglierà la materia a freddo nell'acqua, si filtrerà la soluzione e si eviterà fino a cristallizzazione ed a secco. Se si preferisce di avere un prussiato, si tratterà la soluzione col ferro nelle maniere già descritte in addietro, ovvero si lascierà digerire con residuo di solfuro di ferro. Allorquando il liquido sia saturo del metallo, si concentrerà fino a 25 del prussiato e si porrà a raffreddare perchè il prussiato cristallizzi.

Tale ha può succedere in operazione valendosi del ferro ravvivato col idrogeno, che non si possa sciogliere nell'acqua il cianuro senza che si formi immediatamente del prussiato. In detto caso converrà esaurire la materia fusa con acido o sporchi di legno distillando poi per ricuperare il solvente, ed accedendo nel residuo il cianuro semplice.

Fino ad ora i solfocianuri alcalini furono ancora

rati nella fabbricazione dei prussiati come materia diacona, in ispecie per la corrosione che fanno negli apparecchi; ora si vede che se ne può ricavare un vantaggio non da poco.

Gelus studiò que' residui in cui si contengono solfocianuri, come, per esempio, quelli che si mettono liquido si trovano nei liquidi acquosi dei gas, e nei lavacri e negli affinamenti di certe materie, come gli ossidi di ferro e di manganese, gl'ipocianiti ed i solfiti. Nelle acque madri cristallizzabili del cianato e del cloruro ammonico si rinvengono i solfocianuri e a base d'ammonio, e di calcio, e di ferro, e di manganese. Si mettono a evaporare dette acque madri in una caldaia, finchè nel raffreddare formazione dei cristalli che sono di solfato e di cloruro ammonici, si decanta la parte liquida e si versa in un apparecchio distillatorio con aggiunta di latte di calce in eccedenza. Si raccoglie l'ammoniaca che distilla, e il liquido rimasto nella caldaia contiene una mescolanza variata di solfocianuro e di cloruro di calcio. Ora si concentra di nuovo, perchè se vi fosse del cloruro ammonico indecomposto possa cristallizzare, e poi si decompone il solfocianuro di calcio colla potassa o soda o con solfato di rame, avendo la soluzione scaldata tra 80 e 90° centigradi. Si filtra, si evapora fino ad una prima cristallizzazione, con che si depongono i cianuri ed i solfati alcalini, indi decantato il liquido, si concentra ancora per avere cristallizzare il solfocianuro che poi si trasforma, colla maniera descritta, in cianuro semplice ed in prussiato.

Nella operazione di cui trattiamo si hanno residui utilizzabili, fra cui principalmente del solfuro d'ammonio e solfidrato d'ammoniaca e del prussolfuro di ferro. Gelus immaginò di trarne partito per preparare del iposolfito di soda, dapprima convertendo il solfidrato d'ammoniaca in solfuro di soda, poscia ottenendo dell'acido solforoso, dal solfuro di ferro, per riuscire facendoli agire insieme, alla preparazione dell'iposolfito di soda.

Per avere il solfuro di soda si distilla il solfidrato d'ammoniaca colla soda caustica o col carbonato di soda, ricavandone ad ammoniaca o carbonato di ammonio rimane nel liquido non distillato il solfuro di sodio ingenerato. Si evapora la soluzione finchè si rappigli in massa per raffreddamento, si divide la massa in pezzi che si dispongono sopra una colonna di legno dell'altezza di 4 metri. Si colloca la colonna sopra due travicelli in croce, al di sopra di un tino di piombo comunicante col mezzo di due condotti di gomma, con un forno in cui si produce dell'acido solforoso, saturandolo i residui del solfuro di ferro.

L'iposolfito si produce nella colonna e goccia a basso nel recipiente, poichè il solfuro di sodio contiene una quantità d'acqua sufficiente per discioglierlo di mano in mano che si forma. Dopochè il solfuro al calcio fu convertito in iposolfito, si ha a residuo dal colatoio e permanda di ferro, che si può utilizzare in parecchi casi. Per es., si può sublimarlo con una materia inerte, ciascuna in vasi cilindrici a serbarsi del solfidrato d'ammoniaca, questo frazionando per mezzo di organi ad una doppia decomposizione, per cui si forma del sesquisolfuro di ferro idratato e dell'ammoniaca caustica che poscia si deve lavare di residue per togliere l'ammoniaca che le ombra, indi esposto all'aria libera, agevolando l'ossidazione col mezzo di una temperatura sufficiente. Il solfuro metallico tornerà a trasformarsi in ossido, mentre si renderà libero del solfo che può essere usato col mezzo del solfuro di carbonio in apparecchio chiuso, oppure si può trovarlo direttamente il mezzo di solfo e di ossido di ferro per ottenerne dell'acido solforoso.

Prussiato rosso di potassa.

Si usa specialmente per la fabbricazione di quel bell'azzurro che porta il nome di azzurro di Turnobull.

Per prepararlo industrialmente, Wittstein diede le proporzioni seguenti:

Si prendono due parti di prussiato giallo di potassa e si disciolgono in 20 parti di acqua, e nella soluzione si spinge una corrente regolare di cloro, prodotto col mezzo di una parte di peroxido di manganese di buona qualità e tre parti di acido cloridrico del peso specifico 1,20. Il cloro sottrae al prussiato giallo una parte del potassio, con che è convertito in prussiato rosso o ferricianuro di potassio. Si fa cristallizzare. L'acqua madre in cui si contiene del cloruro di potassio ed un poco di prussiato rosso e giallo si può essere evaporata a secco per ricavarne una polvere azzurra da tingere la lana, od anche può essere trattata con una soluzione di vitriolo verde di ferro, con che si precipita del azzurro di Prussia.

Persoz allora di evitare la formazione di acido cloridrico che si sprigiona contemporanea nella reazione, propose un altro modo di procedimento. Egli fa arrivare una corrente di cloro secco sopra uno strato di prussiato giallo di potassa che fu interamente disidratato, e che è distribuito in sottile in una camera simile a quella in cui si fabbrica l'ipocloruro di calce. Il cloro di mano in mano che penetra il prussiato giallo gli fa acquistare un colore rosso, perchè si trasforma in prussiato rosso.

Schweitzer propose di valersi dell'ossido bruno di bismuto per conseguire lo stesso effetto. Scalda ad ebollizione il prussiato giallo sciolto nell'acqua e vi aggiunge ossido metallico, agitando di continuo e seguitando finchè sia formato il prussiato rosso. Siccome poi si rende libera della potassa caustica, ad impedirne l'influenza svantaggiosa, si deve far gorgogliare una corrente di acido carbonico nel liquido durante l'operazione.

Bostiger ed Overbeck consigliarono l'uso del pe-

ossido di piombo, aggiungendovi del bicarbonato di potassa ed operando per ebollizione. Da 100 parti del prussiato giallo si ottengono, con questo processo, da 74 a 75 parti di prussiato rosso, proporzione che è molto maggiore di quella che si consegue valendosi del cloro, oltrecchè si ritrae a prodotto secondario del carbonato di potassa in cambio del cloruro di potassio, sale più facilmente adoperabile e che può essere meglio separato dal prodotto principale per la sua deliquescenza. Siccome può essere utile di conoscere quale sia la solubilità del prussiato rosso nell'acqua, riporteremo la tabella seguente, in cui è esposta la proporzione del composto e del solvente a diversi gradi di temperatura e il peso specifico delle varie soluzioni.

Una parte del prussiato rosso si scioglie:

A +	4,4° c.	in	3,03 parti di acqua,	con un peso specifico di		1,151
»	10,0°	»	2,73	»	»	1,164
»	15,6°	»	2,54	»	»	1,178
»	37,8°	»	1,70	»	»	1,225
»	100,0°	»	1,29	»	»	1,250
»	104,0°	»	1,22	»	»	1,265

e la soluzione concentrata bolle a 104° centigradi.

Acido ferrocianidrico.

Da qualche tempo si fa uso nella stampa delle tele della reazione dell'acido ferrocianidrico e quella dell'ossigeno atmosferico, inquantochè si ingenera dell'azzurro di Prussia.

In questo caso si produce direttamente l'acido ferrocianidrico nella stoffa, applicandovi una mescolanza di prussiato giallo di potassa con acido tartarico, o con acido solforico ed allume, e poi esponendola all'azione del vapore caldo. L'acido aggiunto al prussiato giallo ne rende libero l'acido ferrocianidrico, che poscia essendo collocato all'aria acquista il colore dell'azzurro di Prussia.

Kuhlmann pensò di preparare in grande l'acido ferrocianidrico valendosi del ferrocianuro di bario che decompone con una quantità equivalente di acido solforico diluito. La soluzione lasciata in quiete depone il solfato di barita formatosi. Si decanta il liquido chiaro entro vasi di arenaria che si turano accuratamente, ed in tale stato è messo in commercio.

Azzurro di Prussia.

Fu scoperto nel 1720 da Diesbach a Berlino, ma tenuione segreto il processo di preparazione, nel 1724 il dottore Woodward fece conoscere con qual mezzo si può ottenere, e si può dire che il processo da lui indicato è seguito anche al presente con poche modificazioni.

Il vecchio processo per ottenere l'azzurro di Prussia consisteva nel prendere del sangue disseccato, ridurlo in polvere, sciogliere una parte di carbonato di potassa (privo al possibile di solfati e cloruri) in pochissima acqua, aggiungergli una centesima parte di limatura di ferro e poi farne mescolanza con 10 parti di polvere di sangue secco. Calcinavasi in crogiuolo od in marmitta di ghisa, al rosso, per 7 ad 8 ore, agitando più volte, cessando allorchè la materia era in fusione tranquilla nè svolgeva dei gas, scaldavasi ancora per un'ora o due, e lasciavasi raffreddare.

Lisciviando con acqua calda fino ad esaurimento, si aveva un liquido giallo chiaro, contenente cianuro di potassio, prussiato di potassa, carbonato, solfato e fosfato di essa, solfuro di potassio, sali calcari, ecc. Quando la soluzione appariva troppo diluita, le si aggiungeva un poco di solfato di ferro, e poi si concentrava, indi si versava a poco a poco in una soluzione calda di una mezza parte di vitriolo verde, privo affatto di ferro, e perciò purificato in precedenza, facendolo digerire con trucioli o ritagli di ferro.

Nella soluzione del vitriolo solevasi aggiungere una certa quantità di allume: per l'azzurro fino in dose di 1 parte di allume per 7 od 8 parti del vitriolo di ferro, per l'azzurro ordinario, 1 parte di allume su 2 o 3 parti di vitriolo, per quello di qualità inferiore, parti eguali dei due sali. Nel versare la soluzione di prussiato in quella del vitriolo verde, si deve agitare di continuo, il precipitato che si forma è di un verde azzurrognolo, si lava più volte con acqua di pioggia, o di sorgente, finchè abbia acquistata una bella tinta azzurra, si lascia deporre; si toglie con sifone l'acqua soprastante e si getta su tela, bagnandolo con acqua inacidita con acido solforico e rinnovando di tempo in tempo la superficie. Sgocciolato, sottoposto al torchio per isprimerne buona parte dell'acqua intrapposta, diviso in pezzetti quadrangolari, si secca sopra assicelle all'aria libera, e all'ombra, od in istufa scaldata tra 25 a 30°.

Al presente, in cambio di preparare la soluzione contenente il prussiato colla calcinazione del sangue e adoperarla così grezza, si preferisce di prendere il prussiato giallo di potassa e sciogliere 100 parti in acqua, aggiungendolo ad 80 parti di solfato di ferro o vitriolo puro, a temperatura ordinaria, lavare il precipitato con acqua, dopo lavato, stemperarlo in acqua scaldando ad ebollizione, aggiungendovi in allora 30 parti di acido nitrico della densità di 22°

Brunet, e di 15 a 30 parti di sale di vitriolo, indi lavare il precipitato e seccarlo a buon calore.

Con processi descritti non si viene ad un prodotto di qualità molto fini, per cui si usa di raccogliere il precipitato bianco-azzurro ottenuto col prussiato ed il solfato di ferro, ed ossidarlo o coll'acqua regia o col perclorato di ferro od anche coll'ipoclorito di calce. Per quest'ultimo caso si prendono 6 parti di prussiato giallo di potassa e 6 p. di vitriolo verde e si sciolgono separatamente in 15 p. di acqua, si fa mescolanza de le due soluzioni e vi si versa, agitando di continuo, 1 p. di acido solforico comune e 24 p. di acido cloridrico fumante, si rimescola bene ogni cosa, si lascia qualche ora in digestione e vi si aggiunge una soluzione filtrata di 1 parte d'ipoclorito di calce in 80 p. di acqua. Tale soluzione si versa a poco per volta e si cessa allorchè si manifesta una effervescenza di gas cloro. Si lascia deporre, si lava il precipitato più volte per decantazione, si raccoglie su tela, si scalda moderatamente con acido nitrico diluito finchè abbia acquistato un bel colore azzurro cupo.

Raymond consigliò, per ricavare ad un prodotto economico, di valersi del nitrato di sesquiossido di ferro in cambio del vitriolo verde, poichè, così facendo, l'azzurro di Prussia è di notevole bellezza.

In alcuni luoghi fanno diventare azzurro il precipitato bianco che si ottiene col vitriolo verde ed il prussiato giallo di potassa, valendosi del cloruro di manganese quale si forma dalla reazione tra l'acido cloridrico ed il perossido di manganese. Altri usano di scaldare ad ebollizione il detto precipitato bianco con un liquido ossidante, che si prepara disciogliendo 10 parti di bicromato di potassa in 10 p. d'acqua ed aggiungendovi 10 p. e mezzo di acido solforico, dopochè fu raffreddato. L'acido cromico rimane ridotto in ossido di cromo, il quale resta associato coll'azzurro di Prussia e forma così una materia tornita di grande potere colorante.

Wagner avendo osservato che il reagente ossidante è necessario per convertire il precipitato bianco in azzurro di Prussia quando si voglia veramente bello (effetto che non si conseguirebbe da la semplice azione ossidante dell'aria) consigliò di mettere in opera del solfato di ferro al minimo, libero perciò al possibile di ossido ferrico, di filtrare il precipitato non appena formatosi e di sottoporlo immediatamente all'azione del liquido ossidante. Per avere il solfato di ferro nella condizione voluta, si deve sciogliere del vitriolo, aggiungervi de chiodi di Parigi od altro ferro puro, e farlo digerire a caldo finchè aggiungendo qualche gocciola si vede che precipita in bianco col prussiato giallo di potassa.

Per economia alcuni preparano l'azzurro di Prussia col calce e il latte di calce che servono a purificare il gas illuminante. Essi contengono del cianuro di calcio, del cianuro d'ammonio e dell'ammoniaca libera, che si scaccia col mezzo del vapore. Si lascia con acqua il residuo e vi si versa un sale di ferro, con che precipita l'azzurro di Prussia. Kraft ottenne ricavato da 1000 parti di calce usata pel gas, da 12 a 15 parti di azzurro di Prussia e da 15 a 20 p. di sali ammoniacali.

Siccome l'azzurro di Prussia, dopo che fu disseccato difficilmente si riduce in polvere, perciò si suole rendere in pasta, dacchè in tale stato facilmente si stempera nell'acqua.

La zorra di Prussia fu applicata nella tintura formandola direttamente sulla stoffa, ha una bella tinta, la quale resiste al lavaggio, ma non all'azione della luce e alcali, nè neppure a quella della luce solare. Si osserva questo fatto curioso, che una stoffa, quando ne è tinta, tenendola al sole sbiadisce, passando all'azzurro pallido, indi portandola all'ombra ritorna a poco a poco del colore di prima. Chevreul, che studiò il fenomeno, verificò che deriva da un azione riducente dei raggi luminosi, inquantochè fanno svolgere del cianogeno, poscia, tenendola all'ombra, succede un azione ossidante per cui si ristabilisce il colore.

Nella pittura è usato più di frequente per quella ad acquerello che non per quella all'olio, e gli stampatori di carte dipinte ne fanno un consumo notevole, in ispecie in istato di pasta.

Mescolandolo con altri colori presta notevoli servizi, per es. colla cerussa fornisce azzurri di cadenza diversa, ricercatissimi. Giova ancora a ravvivare altri azzurri, che sono più stabili ma di tinta meno bella, ma si soccorrebbe male coi gialli per formarne il verde. Macinato coll'olio e lasciato a sè qualche tempo diviene untuoso, nè si può stendere se allora tanto facilmente quanto se la preparazione è fresca. Non si deve applicare sui muri umidi, nè deve la esposizione alla luce sia frequente.

Si conobbe che l'azzurro fabbricato in Francia tende a pigliare una tinta verde, cosa la quale non succede con quella fabbricata a Berlino.

Azzurro di Prussia in soluzione

Stephen e Nax trovarono nel 1837, il modo di rendere solubile l'azzurro di Prussia, affine di poterlo adoperare in soluzione come le altre materie coloranti, in tale stato fu poi usato frequentemente per fabbricarne dell'inchiostro azzurro.

Il modo di procedere, che fu indicato consiste nel digerire l'azzurro commerciale per uno o due giorni con acido cloridrico concentrato, ovvero con acido solforico monoidrato a cui si aggiunge egual peso di acqua, dopo che fu fatta la mescolanza. Compiuta la digestione, si diluisce con acqua pura, si lava per decantazione affine di togliere tutto l'acido, si getta

su feltro, si compie il lavaggio, si secca, si macina con acido ossalico, vi si versa dell'acqua, e la soluzione è compiuta.

Karmarsch fece varie esperienze circa alla solubilità dell'azzurro di Prussia, e si accertò che il trattamento con acido cloridrico e col solforico giova ad agevolarne la solubilità, che dopo il detto trattamento non solo basta minor copia d'acqua per ottenere la soluzione, ma questa inoltre si conserva più a lungo senza formare deposito, cosa che non avviene adoperando l'azzurro non purificato. Vide ancora che la solubilità si restringe fra certi limiti, che basta poco acido ossalico per determinarla, ed anzi che il detto acido in troppa dose la diminuisce, e finalmente determinò le proporzioni più convenienti per una buona soluzione, le quali sono: 8 parti di azzurro di Prussia trattate coll'acido solforico, una parte di acido ossalico con cui si deve ben macinare; 250 parti di acqua per disciogliere la mescolanza.

Caratteri commerciali dell'azzurro di Prussia. — Premettiamo che negli autori si riscontra qualche confusione sui modi di designare le diverse varietà dell'azzurro di Prussia, taluno le chiama indifferentemente col detto nome, ed anche azzurro di Berlino; ed altri intende per *azzurro di Berlino* quello che contiene una certa quantità di allumina, alcuni chiamano azzurro di *Parigi* quello che è molto puro e si fabbrica in Francia col nitrato di sesquiossido di ferro ed il prussiato giallo, mentre altri confondono coll'azzurro di Parigi quello di Turnbull. Ciò premesso, diremo quali sono i caratteri esterni delle principali varietà.

Azzurro di Prussia fabbricato in Germania. — Piccoli pani regolari, compatti, duri, pesanti, di frattura polita, di un azzurro con riflessi violacei e talvolta rossigni, che gli trasfondono un aspetto metallico e rameoso.

Azzurro di Parigi. — Pezzetti irregolari più piccoli dei precedenti, di un azzurro cupo, di rottura facile, in cui appare una superficie costoma e lievemente violacea con qualche riflesso metallico e rameoso.

Azzurro cupo. — Colore di un azzurro più o meno cupo, in pezzi della forma di un parallelepipedo rettangolo, aventi la lunghezza di 54 millimetri circa, frattura polita, di colore interno come quello della superficie.

Azzurro ordinario. — Pezzi irregolari di un azzurro cupo, compatti, di facile rottura, agevolmente polverizzabili e stemperabili con prontezza nell'acqua.

Azzurro minerale. — È una specie di azzurro che si prepara con mescolanza di ossido di zinco e di carbonato di magnesia coll'azzurro di Prussia. È in pezzi di un azzurro chiaro e con molto cupo, più pallido dell'azzurro ordinario. È anche meno denso e copre meno.

I commercianti talvolta fanno un assaggio della forza colorante delle singole varietà, mescolandone un dato peso con cerusa e macinando col olio. Dalla quantità di cerusa occorrente per indebolire il colore ad un dato grado, fanno stima della bontà dell'azzurro assaggiato.

Azzurro di Prussia basico.

È un azzurro di qualità inferiore in cui si contiene dell'ossido di ferro in eccedenza, e si prepara facendo una mescolanza di una parte di vetriolo verde con 2 a 4 parti di allume, e precipitando ne la soluzione un prussiato giallo di potassa pure disciolto, si espone il precipitato all'aria, indi si lava con acqua fredda e si pone a seccare. Contiene, oltre all'azzurro di Prussia formatosi, dell'allumina, del solfato basico di ferro, dei sali di potassa ed altre impurezze, da cui tuttavolta può essere liberato col mezzo della digestione nell'acido solforico diluito.

Azzurro di Monthiers.

Si prepara sciogliendo del ferro nell'acido cloridrico puro, versando dell'ammoniaca in eccesso nella soluzione del protocloruro di ferro, feltrando e raccogliendo il liquido in una soluzione di prussiato giallo di potassa. Se ne ha un precipitato bianco che si raccoglie su feltro e si lascia all'aria affinché prenda un bel colore azzurro. Siccome contiene dell'ossido di ferro libero, fa d'uopo trattarlo con tartarato di ammoniaca, che scioglie l'ossido di ferro senza intaccare il precipitato azzurro. Si lava replicatamente con acqua e si pone a seccare a blanda temperatura. Monthiers assicura che l'azzurro da lui trovato è più stabile dell'azzurro di Prussia comune. Contiene dell'ammoniaca combinata e si distingue facilmente da quello di Prussia, perchè non si scioglie nel tartarato d'ammoniaca, mentre l'altro si scioglie in azzurro violaceo.

Azzurro di Prussia solubile.

Fino ad ora fu poco adoperato nell'industria; nondimeno al presente si incomincia a ritrarne qualche partito, dacchè Tessier du Motay immaginò di associarlo coll'indaco per ottenerne un bell'azzurro, di una tinta pura e neutra ed in cui il verde supplementare è corretto dall'indaco.

Si prepara sciogliendo 5 chilogrammi di prussiato giallo di potassa in 15 litri di acqua, e facendo bollire in altro vaso piente due chilogrammi e un quarto di persolfato di ferro con un chilogramma e tre quarti di acido solforico del commercio, cui si aggiungono 8 litri di acqua. Si fa mescolanza delle due soluzioni, si raccoglie il precipitato su feltro e si lava, indi si

mancano, sciogliendoli nell'acqua, un equivalente di quest'azzurro con un equivalente di carmino d'indaco. La solubilità del prodotto ha questo di singolare, che scaldandolo a 40 a 50° centigradi, si scioglie meglio che a freddo, mentre portando la temperatura fino ad 80° precipita di nuovo. Tale precipitazione può essere prevenuta coll'aggiungere al bagno 2 chilogrammi di acido ossalico e 4 chilogrammi di un ossalato solubile per un volume di liquido corrispondente a 50 litri.

Quando l'acqua contiene della calce è meno atta a sciogliere il nuovo colore. Per valersene nella tintura della seta, si vi a che la temperatura più opportuna è tra i 25 e 35° centigradi, per tingere la lana conviene meglio un calore tra i 60 e gli 80°, senza oltrepassare il detto limite.

Azzurro di Williamson.

Quantunque quest'azzurro, per quanto ci sia noto, non si usi nelle industrie, nondimeno lo merita per la vivezza e delicatezza della tinta; tanto più che può essere preparato con poca spesa associando insieme due fabbricazioni, quella cioè del cianuro di potassio puro per le argentature e dorature galvaniche, e l'altra dell'azzurro mentovato.

A pag. 368 fu detto come Kuaffle insegnasse a fabbricare il cianuro di potassio puro per uso industriale, ponendo a reagire insieme l'acido cianidrico (sviluppato da una mescolanza di acido solforico allungato e di prussiato giallo) e la potassa sciolta nell'alcole, dal residuo della reazione tra l'acido solforico ed il prussiato si può ottenere facilmente l'azzurro di Williamson, perchè si raccolga su feltro e si lavi ed indi si faccia reagire tra 40 e 50° centigradi con acido nitrico diluito in venti volte il volume d'acqua. L'azzurro ottenuto è di colore piuttosto chiaro e non ha quei riflessi metallici che possiede l'azzurro di Prussia, è stabile, si stempera facilmente nell'acqua, e potrebbesi usare nella pittura ad acquarello e per la carta da tappezzare.

Altri colori che si possono ricavare coi prussiati alcalini.

Allorquando si fa agire il prussiato giallo di potassa con un sale di rame, variando le proporzioni e la natura del sale rameico, si possono conseguire dei precipitati di un bel rosso cupo con toni diversi e di sufficiente vivacità per farne utile applicazione nella pittura a base di colla, di modo che tornerebbe giovevole di farne uno studio industriale.

Quando si fa reagire il cloro in eccesso sul prussiato di potassa, ovvero si tiene il prussiato per qualche tempo in contatto con acidi acquosi, specialmente a caldo, ovvero facendo agire l'acido nitrico sul residuo della reazione tra l'acido solforico ed il prussiato giallo, si ottiene un composto insolubile di un bel color verde, che fu detto *verde di Prussia*, ma che pur troppo non possiede sufficiente stabilità per applicarlo nella pittura.

Determinazione dello stato di purezza dei cianuri e dei ferrocianuri.

Prima di chiudere la scritta presente sulle applicazioni dei cianuri e dei prussiati, crediamo opportuno di riferire le diverse maniere che si possono adoperare per riconoscere il valore di un cianuro e di un ferrocianuro, giacchè il più delle volte vengono in commercio più o meno commisti con sali eterogenei, i quali portano nocumento alla buona riuscita delle operazioni in cui si mettono in opera.

Impurità del cianuro di potassa commerciale. — Il cianuro di potassio commerciale può contenere le impurità seguenti: carbonato di potassa, cianato, formiato, nitrato e solfato di essa, non che cloruro, ferrocianuro e solfuro di potassio. Per certificarsi di tali impurità si procede come siamo per dire.

Si scopre il carbonato di potassa trattando il cianuro a caldo con alcole di 36 gradi Baumé, il cianuro si scioglie ed il carbonato rimane indisciolto.

Quanto al cloruro, si prendono due parti di nitro e 10 parti di carbonato di potassa ben puri e con cui si scalda a fusione una parte del cianuro da esaminare, si scioglie nell'acqua la materia pura, si soprassatura con acido nitrico puro, indi si assaggia col nitrato d'argento, il quale, se vi ha cloro, ne ingenera un precipitato bianco.

A riconoscere il cianato si fa sciogliere nell'alcole di 36° Baumé il cianuro di potassio e sulla parte disciolta si fa agire un acido, quando vi sia del cianato si svolge dell'acido carbonico, che produce un precipitato bianco gorgogliando il gas nell'acqua di barita.

Il ferrocianuro o prussiato giallo di potassa si rende manifesto da ciò, che produce un precipitato azzurro con un sale ferrico puro, dopo avere saturato col acido cloridrico, col solfato di rame forma pure un precipitato il quale non tinge al bianco, ma è rosso quando si aggiunga dell'acido cloridrico.

A disvelare il formiato di potassa, si fonde il cianuro, che annerisce caso che ve ne sia, appena si scioglie il cianuro sospetto nel acqua, vi si fa passare una corrente di acido carbonico, finchè tutta l'acido cianidrico rimanga espulso, si svapora a secco la soluzione, si esaurisce con alcole, si svapora il liquido alcolico, indi si distilla il residuo con acido solforico diluito, raccogliendo il distillato e sperimentandolo con sali d'argento e di mercurio, perchè, se vi esiste dell'acido formico, avviene riduzione degli uni e degli altri.

Rispetto ai solfati, si saturerà il cianuro con acido cloridrico, si evaporerà e calcinerà la materia e si riprenderà con acqua, la parte insolubile sarà di silice.

Quanto ai solfati, si tratterà il cianuro con acido cloridrico fino a sopraneutralizzazione e si esplorerà il liquido con un sale di bario che darà un precipitato bianco di solfato baritico insolubile negli acidi.

In ultimo rispetto ai nitrati si eviterà il cianuro versando nell'acqua e si assaggerà con un sale di piombo il precipitato che si produce non sarà bianco ma giallo.

Modo di valutare la quantità di cianuro di potassio puro in un cianuro di potassio commerciale. — Volendo poi valutare la quantità di cianuro di potassio puro contenuta in un cianuro commerciale, si potrà far uso o del metodo di Liebig e Napier o di quello di Fordos e Gelis. Il primo si assegnava valendosi di una soluzione di nitrato d'argento, che si precipita colla soluzione del cianuro di potassio di cui si vuol assegnare quanto basta per ridisciogliere il precipitato. Sapendosi che un atomo del cianuro precipita internamente un atomo del nitrato e che un secondo atomo del primo ridisciogliendosi internamente il cianuro di argento formatosi, si avrà un criterio per riconoscerne la bontà. 100 parti di nitrato d'argento hanno d'uopo di 130 di cianuro di potassio per conseguire la reazione. Osserviamo che la soluzione di nitrato d'argento deve essere titolata e che deve essere presa una quantità normale del cianuro da assaggiare, per esempio 10 grammi, che si sciolgono in acqua fino a 100 cent. cubi.

Quanto al altro metodo, esso fu dedotto dalla reazione che succede tra l'iodio ed il cianuro di potassio, per cui una data quantità d'iodo rimane esatta da una quantità pur data del cianuro. Si prendono 5 grammi del prodotto da esaminare, si disciolgono nell'acqua, e la soluzione si diluisce fino al mezzo litro. Si versano 20 centimetri cubi di essa entro pallone a collo, della capacità di 1 litro circa, e si aggiunge un litro ed un litro e mezzo di acqua. In altra parte si fa una soluzione alcoolica d'iodo con 40 gr. d'iodo per un litro di alcole, e si stilla a goccie, col mezzo di una buretta divisa in centimetri cubi, nella soluzione di cianuro finchè il liquido diventi di un giallo stabile. Così parte d'iodo sono estinte da 65 parti di cianuro di potassio.

Modo di valutare il ferrocianuro di potassio puro nel prussiato giallo commerciale. — Anche nel ferrocianuro di potassio e prussiato giallo si fanno le determinazioni di saggio per conoscerne la bontà. A tal uopo si usa una soluzione titolata di permanganato di potassa, cioè modo finchè si vegga che il permanganato si decompone, nella reazione il ferrocianuro o prussiato giallo si converte in ferricianuro o prussiato rosso.

Per titolare la soluzione del permanganato si adopera un liquido fatto con un litro d'acqua e 20 gr. di prussiato giallo cristallizzato e puro. Si prendono 10 centimetri cubi della soluzione del prussiato puro e si diluiscono fino a 250 centimetri cubi, bollendo poi con acido cloridrico, si versa la soluzione del permanganato, finchè il liquido di giallo si faccia rosso aranciato, e si ripete più volte questa prova di graduazione per avere una media esatta al più possibile. Così eseguita si prendono 5 grammi di prussiato giallo impuro e si sciolgono in 250 centimetri cubi d'acqua, indi per 10 centimetri cubi della soluzione si opera col permanganato fino a compimento della reazione. Se, per esempio, ora occorsero un volume di soluzione del permanganato corrispondente ad 80 divisioni della buretta per 10 centimetri cubi della soluzione del prussiato puro, indi si trovò che ne bastano 70 per 10 centimetri cubi della soluzione del prussiato impuro, si farà un semplice calcolo e si verificherà che in questo si contiene % circa 87,5 per 100 di prussiato puro cristallizzato.

È un processo che non riesce esatto specialmente quando il prussiato giallo contiene materie stranieri, le quali possono ridurre esse pure il permanganato. Per evitare tale inconveniente Bolmann consiglia di precipitare con un sale ferrico il prussiato, raccogliere su filtro l'azzurro di Prussia formatosi, lavarlo accuratamente, convertirlo di nuovo in prussiato giallo col mezzo della potassa, ed agire su esso col permanganato.

Bronnquell preferisce di valersi di un sale ferrico per precipitare il prussiato giallo in stato di azzurro di Prussia e così determinarne il valore. A questo scopo si sciolgono nell'acqua 83,70 grammi di solfato ferroso puro e cristallizzato, vi si aggiunge dell'acido nitrico e vi si fa bollire finchè tutto il suo ferroso sia trasformato in sale ferrico. Così fatto si diluisce con acqua fino ad un litro. Con 100 centimetri cubi di questa soluzione si possono precipitare 10 grammi di prussiato giallo cristallizzato e puro, tenendo anche conto della piccola quantità di prussiato giallo che rimane aderente al precipitato. Per eseguire l'operazione si fa uso di una buretta e si stilla la soluzione ferrica, finchè il precipitato continui a formarsi; e a conoscere che la reazione è a termine, si prende una goccia del liquido e la cadere sopra un pezzetto di carta da filtro e su di essa si fa cadere un altra goccia di soluzione ferrica diluita, non si deve lasciare macchia colorata. Se poi si fosse oltrepassato il termine pel versamento del sale ferrico, si farà la prova con altra goccia del liquido, pure su carta da filtro, stendendo su di essa una goccia di solfocianuro di potassio, e quando appaia un colorimento rosso vuol dire che il sale ferrico fu aggiunto in soprappiù.

Falsificazione dell'azzurro di Prussia. — Comu-

permanente nell'azzurro di Prussia si riscontra dell'ossido di ferro, derivante dal sale di questo metallo che fu adoperato per prepararlo. Ma non è una falsificazione e si può separarnelo facendo digerire l'azzurro coll'acido solforico diluito, il quale scioglie l'ossido di ferro senza intaccare la materia principale. Vi si trova di frequente anche dell'allumina, il quale deriva dall'alume che si introduce negli ingredienti quando si prepara il colore in alcune fabbriche. Alcuni non vorrebbero che si considerasse come una falsificazione, ma lo è difatti, perchè ne diminuisce il potere colorante e lo rende meno intenso. Ad scoprire la frode, si prende dell'acido ossalico diluito con il 10 volumi di acqua e vi si fa digerire l'azzurro macinato, poi si filtra. Versando dell'ammoniaca nel liquido, formerà un precipitato bianco di allumina, e se vi fu dell'ossido di ferro, un precipitato bianco rossigno.

Per dosare l'allumina e separarla dall'ossido di ferro si tratta con potassa caustica il precipitato, con che si discioglie la sola allumina.

Anche l'ossido fu molte volte commesso con l'azzurro di Prussia, anzi può darsi che non si abbia di questi azzurri in commercio che non ne contengano in proporzione più o meno notevole. In questo caso si fa bollire coll'acqua, e nel liquido si versa una soluzione acquosa di sodio. L'ossido è svelato da un colorimento azzurro prodotto dall'ossido.

Altri mescolano *creta calcare* come carbonato di calce all'azzurro di Prussia, si macina e si stempera nell'acqua, e con si aggiunge acido cloridrico. Vi è carbonato quando succede effervescenza, e si conosce che è quello di calce quando, aggiungendo oxalato d'ammoniaca nel liquido, si ingenera un precipitato bianco.

Può riscontrarsi anche il *gesso* ed il *solfato di barite*, per iscoprire il gesso si fa bollire l'azzurro di Prussia con acqua a cui si aggiungono alcune goccie di acido nitrico e poi si assaggia il liquido col cloruro di bario e coll'oxalato d'ammoniaca, il cloruro di bario svela l'acido solforico del solfato di calce, l'oxalato d'ammoniaca svela la calce, ambidue danno origine ad un precipitato bianco. Quanto al solfato di barite si rende manifesto dapprima digerendo l'azzurro di Prussia con acido cloridrico e lavandolo, poscia digerendolo con acido oxalico, questo discioglie l'azzurro, ed il solfato di barite rimane in forma di una materia bianca ed insolubile.

CIANURICI ETERI e CIANURATI ALCOLICI (*chimica*). — Si hanno gli eteri cianurici corrispondenti agli eteri cianici di Wurtz, e riferibili al tipo dell'ammoniaca, H^3,Az, come pure gli eteri cianurici, analoghi alle cianetidine di Liebig e riferibili al tipo dell'acqua H^2,O.

Eteri cianurici di Wurtz. — Furono scoperti e studiati per la massima parte dal detto chimico, e sono analoghi ai cianurati trimetallici, tranne di una che corrisponde ai bimetallici. Hanno forma solida e cristallina, distillano senza soffrire decomposizione, reagiscono cogli alcali alla maniera degli eteri cianici, dando origine ad un carbonato alcalino e ad un amoniaca.

Cianurato trietilico ed etere cianurico neutro, $C^3H^{15}Az^3O^3 = Az^3\left\{\begin{matrix}(CO)^{''3}\\(C^2H^5)^{'3}\end{matrix}\right.$ — Fu scoperto da Wurtz, il quale l'ottenne distillando una mescolanza di etilossilato di potassa col cianato e cianurato dello stesso alcali, si può anche avere col cianato d'argento e l'iodure d'etile scaldati a 120°, oppure facendo agire la trietilamina in contatto del cianato di potassa. Per riuscire nel primo processo si uniscono parti uguali di etilossilato di potassa e di cianurato bipotassico e si scaldano in una storta a 200°, il cianurato trietilico distilla con carbonato di ammoniaca, etilammina, cianato d'etile ed altri prodotti secondarii, e si condensa nel collo della storta e nel collettore in forma di una massa cristallina, che deve essere purificata per ripetute cristallizzazioni nell'alcole diluito. Se adoperasi il cianato di potassa in cambio del cianurato, si raccoglie un liquido *acre*, formato di una mescolanza di cianurato e di cianato di etile, scaldando il detto liquido a 60°, si cianato d'etile distilla, e rimane fuori l'etere cianurico, in istato cristallino, e che si purifica come fu detto.

È in prismi incolori e voluminosi che si fondono a 95° (Wurtz), a 85° (Limpricht e Abich), che bollono a 253° (Wurtz), a 276° (Limpricht e Abich). È neutro, solubile nell'etere e nell'alcole, e pochissimo nell'acqua, e le soluzioni sono neutre perfettamente. Dalla soluzione alcoolica fredda è precipitato in forma cristallina dall'acqua. Si scioglie facilmente negli acidi senza decomposizione, e perfino nell'acido nitrico concentrato e caldo, come pure non è alterato a caldo dal pentacloruro di fosforo. L'ammoniaca non l'altera a caldo, fuse colla potassa, forniscono ad alcuno prodotto l'etilammina, ma facendolo reagire coll'acqua di barita a caldo si ottiene un prodotto intermedio di grande purezza. A questo effetto, dopo la reazione si separa il carbonato di barita formatosi, si toglie coll'acido carbonico la barita eccedente, e si ha un composto della formola $C^9H^{17}Az^3O^6$, conforme, all'equazione

$$\underbrace{C^9H^{15}Az^3O^3}_{\text{cianurato trietilico}} + \underbrace{BaH^2O^2}_{\text{idrate di barite}} = \underbrace{BaCO^3}_{\text{carbonato di barite}} + \underbrace{C^9H^{17}Az^3O^6}_{\text{composto intermedio}}$$

Tale composto è liquido, bevemente solubile nell'acqua, facilmente nell'alcole e nell'etere, assi-

data fra 170 e 200° si adopera il cianato di etile e dietilcarbammide, la quale distilla a 250°.

Il cianurato trietilico reagisce col cloro verso i 100° e dà nascimento ad una combinazione clorosostituita, cristallina, della formola $C^6H^{12}Cl^3Az^3O^3$, che trattata colla potassa alcoolica rigenera una nuova sostanza solubile nell'alcole, della formola $C^6H^{12}Cl^2Az^3O^3$.

Scaldando il cianurato trietilico con etilato di sodio secco, formico etilico, alcole, etilammina e fórmiato di trietilcarbotriammina.

Cianurato tetracloretriettilico. — Notammo che si forma per la reazione del cloro, che dev'essere secco, e scaldando a 150°. È un corpo solido e duro, trasparente, raramente cristallino, che si fonde in un liquido mobile e può essere distillato senza decomposizione.

Cianurato dietilico, od etere cianurico,

$$C^6H^{10}Az^3O^3 = Az^3\left\{\begin{matrix}(CO)^3\\H(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$$

Si ottiene insieme col precedente, distillando dell'etilosolfato di potassa col cianurato della stessa, e passa verso la fine della distillazione, quando la temperatura è più elevata. Si trova nel liquido da cui cristallizzò il cianurato trietilico, liquido che si pone a svaporare a secco, facendo poi sciolto il residuo con acqua di baryta, finchè si svolga della base volatile. Si precipita la baryta coll'acido solforico, si filtra, si svapora il filtrato, che depone il cianurato dietilico in cristalli.

È in prismi esagonali a sommità triedre, fusibile a 173° e volatilizzabile senza decomposizione. Si scioglie facilmente nell'alcole, nell'etere e nell'acqua calda, la soluzione acquosa ha reazione acida. Si scioglie indecomposta negli alcali, ma scaldata colla potassa, oppure coll'acqua di baryta a 100°, svolge ammoniaca ed etilammina; tenuta in atmosfera di ammoniaca o di gas acido cloridrico, non muta di peso.

Dietilcianurati metallici. — Si conoscono quelli d'argento, di mercurio al minimo, di rame e di piombo. Il *dietilcianurato d'argento* precipita in aghetti bianchi quando si mesce una soluzione ammoniacale del cianuro dietilico col nitrato d'argento. I composti di mercurio, rame e piombo si preparano in maniera somigliante. Quello di piombo distillato con etilosolfato di potassa dà origine a cianurato trietilico. La loro formola generale sembra la seguente:

$$Az^3\left\{\begin{matrix}(CO)^3\\Me(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$$

Cianurato trimetilico o etere metilcianurico, $C^6H^9Az^3O^3 = Az^3\left\{\begin{matrix}(CO)^3\\(CH^3)^3\end{matrix}\right.$. — Si prepara come il cianurato trietilico, distillando del metilosolfato di potassa con cianurato o cianato delle stesse alcali; si purifica per via di cristallizzazioni nell'alcole. Si ingenera eziandio per una trasformazione molecolare del cianato metilico tenuto in cannello sigillato.

È in prismetti opachi e scolorati, fusibili fra 175 e 176° in un liquido che bolle a 274°, cioè a più alta temperatura del composto etilico corrispondente. La densità del suo vapore fu trovata 5,98, il calcolo darebbe 5,94. È insolubile nell'acqua fredda, leggermente nella calda, facilmente nell'alcole. Bollito colla potassa sprigiona metilammina.

Cianurato tributilico. — Il prodotto pastoso che risulta dalla distillazione del solfobutirato di potassa col cianato della stessa conta, per la massima parte, di cianurato tributilico, che si purifica col mezzo di più cristallizzazioni nell'alcole bollente e possiede le reazioni generali degli altri cianurati trialcolici.

Cianurato d'urea. — Quando si prepara l'acido cianico con urea e l'acido fosforico, secondo il metodo di Wöhler, si forma del cianurato d'urea in conseguenza di una reazione secondaria.

Cristallizza in aghetti del sistema clinorombico (combinazione osservata *m*, *p*), trattato con un acido riproduce l'acido cianico. Per la sua costituzione corrisponde al cianurato d'ammoniaca, in cui i due gruppi $Az\,H^4$ siano sostituiti dal gruppo di urea biatomico:

$$\underbrace{C^3Az^3O^3,H(AzH^4,H)^2}_{\text{cianurato biammoniacale}} \quad \underbrace{C^3Az^3O^3,H,\ OAz^2H^4,H^2)''}_{\text{cianurato d'urea.}}$$

Eteri cianurici veri o cianurotelline. — Ne dobbiamo la recentissima scoperta ad A. W. Hofmann ed Otto Olshausen (1870), e li descriveremo conforme alle notizie fornitecì dagli scopritori.

Etere metilcianurico, $(CAz^3)(CH^3)^2O^3$. — Si dirige una corrente di cloruro di cianogeno gazoso in una soluzione di metilato di sodio nell'alcole metilico, si distilla l'alcole, e si ha un residuo oleoso e bruno che si solidifica in breve tempo. Si purifica sciogliendolo nell'acqua bollente, d'onde cristallizza. Il prodotto purificato consta di due sostanze, l'una più solubile in aghetti, ed è l'etere metilcianurico; l'altra in lamine rombiche, che è l'ammidocianurato dimetilico. Gli aghetti sono solubili nell'etere, i cristalli rombici non lo sono, e perciò si ha mezzo di separarli facilmente.

L'etere metilcianurico in aghetti è solubile nell'etere, come dicemmo, si fonde a 132° e bolle tra 150 e 170°, d'onde si vede che non è l'etere cianico, il quale bolle ad un grado diverso. È modificato da la distillazione, per cui non si potè determinarne la densità del vapore. Quando è modificato si fonde a 175° e cristallizza in grossi prismi, cioè colle qualità dell'etere metilcianurico di Würtz.

Dunque nella distillazione avviene un trasportamento di posto tra l'ossigeno e l'azoto

$$\left.\begin{matrix}(CAz)^2\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}(CO)^{2}\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}Az^2.$$

La modificazione avvenuta si riconosce anche da ciò, che prima di essere distillato, l'etere metilcianurico si sdoppia in alcole metilico ed acido cianurico per opera della potassa, mentre, dopo che fu distillato, si divide in acido carbonico e metilammina.

Azione dell'ammoniaca sull'etere metilcianurico. Se ne dovrebbero ottenere tre derivati

$$\underbrace{C^3Az^3\left\{\begin{matrix}CH^3O\\CH^3O\\H^2Az\end{matrix}\right.}_{\text{ammidecianurato dimetilico}} \quad \underbrace{C^3Az^3\left\{\begin{matrix}CH^3O\\H^2Az\\H^2Az\end{matrix}\right.}_{\text{diammidecian. metilico}} \quad \underbrace{C^3Az^3\left\{\begin{matrix}H^2Az\\H^2Az\\H^2Az\end{matrix}\right.}_{\text{cianurammide}}$$

ma fino ad ora non si ebbe che il primo derivato, che s'ingenera pure in quantità notevole nella preparazione dell'etere metilcianurico, ed è quel corpo in lamine romboidali mentovate di sopra, insolubile nell'etere, solubile nell'acqua, dalla quale, quando fu sciolto a caldo, cristallizza in lamine romboidali modere, sempre, fusibili a 212°. Sciolto nell'acido nitrico e trattato col nitrato d'argento, fornisce il composto cristallizzato $C^3H^4Az^4O^3,AzAgO^3$

Etere etilcianurico — Fino ad ora non fu ottenuto, mentre si riuscì alla preparazione di due dei suoi derivati, cioè l'ammidecianurato dietilico ed il diammidecianurato etilico

Ammidecianurato dietilico, $C^3Az^3\left\{\begin{matrix}(C^2H^5O)^2\\H^2Az\end{matrix}\right.$ — La cianetelina grezza si accompagna di altri corpi, dopo replicate cristallizzazioni nell'acqua bollente, si hanno prismi sottili e delicati, solubili nell'acqua e nell'alcole, fusibili a 97°, i quali sono dell'ammidecianurato. Si può conseguire eziandio scaldando la cianetelina grezza con ammoniaca, in cannette chiuse, ma non a calore troppo prolungato, dacchè si formerebbe un prodotto amorfo, quasi insolubile nell'acqua.

L'ammidecianurato dietilico si unisce in due proporzioni col nitrato d'argento, e ingenera combinazioni cristallizzabili, la prima $2C^7H^{11}Az^4O^3,AzAgO^3$ si forma immediatamente, e valendola rimettere e ricristallizzare si riduce nella seconda

$$C^7H^{11}Az^4O^3,AzAgO^3.$$

Diammidecianurato etilico, $C^3Az^3\left\{\begin{matrix}C^2H^5O\\(H^2Az)^2\end{matrix}\right.$. — Ha nascimento dal composto dietilico, quando si lascia lungo tempo con ammoniaca acquosa. È in cristalli, fusibili tra 190 e 200°, meno solubili nell'alcole di quello del composto dietilico.

Etere amilcianurico — Il cloruro di cianogeno fatto agire sull'amilato di sodio fornisce una sostanza oleosa, che distilla verso 200° intorbidosi. La ultima porzione si rappiglia in cristalli bianchi e setacei, forse di cianurato triamilico

Etere fenilcianurico — Il cloruro di cianogeno si fa agire sul fenilato di sodio, sciolto nell'alcole. Si decanta il liquido dal cloruro sodico depostosi, si aggiunge acqua, si distilla l'olio che se ne separa, d'onde si ha dapprima del fenole. Allorquando il residuo della distillazione si concreta nel raffreddare, si lava con alcole freddo, si scioglie nel bollente, e se ne ritraggono lunghi aghi, quasi insolubili nell'acqua e nell'etere solubili nella benzina, ed aventi la formola $C^{18}H^{15}Az^3O^3$, corrispondente a quella del cianurato fenilico $C^3Az^3(C^6H^5O)^3$. Sono fusibili a 224°, mentre il composto isomerico si fonde a 264°

CIANURICO ACIDO (*chim. gen.*). — Fu detto anche *acido pirouvico*, *acido cianurenico* e *tricarbonilitriammide*. La sua formola grezza è

$$C^3H^3Az^3O^3 + 2H^2O,$$

la quale, secondo le diverse interpretazioni, è disposta come segue

$$\left.\begin{matrix}C_3^{\prime\prime\prime}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3,\ \left.\begin{matrix}(CO^{\prime\prime})^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3,\ \begin{matrix}AzCOH\\AzCOH\\AzCOH\end{matrix} + 2H^2O.$$

Fu scoperto da Scheele, il quale l'ottenne in forma di sublimato dalla distillazione secca dell'acido urico, e lo reputò somigliante all'acido succinico. Serullas nel 1828 lo ritrasse dalla decomposizione del cloruro solido di cianogeno operata dall'acqua, e lo denominò acido cianico. Wöhler nel 1829 lo riprodusse distillando a secco l'urea, e lo credette identico coll'acido pirouvico, nell'anno seguente lo stesso Wöhler con Liebig ne riprese lo studio e ne dimostrò la vera composizione.

Si produce in parecchi casi scaldando l'urea fino ad un certo punto e decomponendola coll'acido cloridrico od anche col cloro, bollendo l'ammelammina coll'acido nitrico, e la stessa ammelammina o l'ammelide o la melammina coll'acido solforico, facendo agire l'acido ipocloroso sull'acido cianidrico, e l'acido cloridrico sul melanoto di potasso o distillando l'urea coll'acido solforico, o l'acido solforico colla cianelide, o bollendo l'ammelide colla potassa diluita, ovvero cogli altri mezzi che indicammo facendone la storia

Quando però si voglia preparare, giova meglio di valersi dei processi che si fondano sulle modificazioni a cui si fa soggiacere l'urea, e di questi diremo con qualche particolarità.

1° Si scalda l'urea finchè sviluppi ammoniaca e lasci un residuo di color bigio, questa si scioglie nell'acqua bollente, si filtra e si lascia cristallizzare per raffreddamento. Ma siccome il residuo dell'urea può contenere tempi quantità d'ammoniaca, ed è alquanto colorato perciò torna meglio di sciogliere nell'acido solforico caldo e concentrato, ed aggiungervi a goccia dell'acido nitroso fino a con-

zione di effervescenza ed a scolorimento, indi, raffreddata il liquido, precipitare l'acido cianurico in polvere cristallina di un bianco di neve col mezzo dell'acqua. Si può anche sciogliere il residuo dell'urea nell'acido cloridrico bollente, il quale depone l'acido cianurico nel raffreddare, ovvero stemperarlo nell'acqua e farvi gorgogliare del cloro finchè la materia del residuo sia disciolta, e lasciare il cloro a volatilizzare, con che l'acido cianurico si va deponendo (Wöhler e Liebig).

2° Si satura l'urea polverizzata con gas acido cloridrico secco, si espone il prodotto in bagno d'olio a 145°, alla quale temperatura comincia a decomporsi e la decomposizione si fa tanto violenta da scaldarsi spontaneamente a 200°, si scioglie il residuo nell'acqua calda, che depone raffreddando l'acido cianurico, mentre rimane in soluzione del sale ammoniaco (De Vry).

3° Si fa fondere dell'urea, vi si fa arrivare del gas cloro secco, si tratta il residuo con acqua fredda per disciogliere il cloruro ammonico formatosi, indi si ripiglia con acqua bollente che nel raffreddare depone acido cianurico.

L'acido cianurico cristallizza in prismi rombici, obliqui e scoloriti con due molecole di acqua; per averlo in cristalli meglio formati, conviene di farne una soluzione satura nell'acqua bollente, concentrare per evaporazione tra 60 e 80° e raffreddare lentamente. I cristalli esposti all'aria efflorescono e diventano anidri. Anidri poi e in forma ottaedrica e base quadrata si hanno col raffreddare una soluzione bollente di acido cianurico in uno degli acidi cloridrico o nitrico, concentrati e bollenti.

È solido, scolorito, limpido, inodoroso, di sapore acidetto, arrossante leggermente il tornasole, non venefico. È solubile in 4 parti di acqua fredda, in 24 parti di acqua bollente, ed insolubile nell'alcool, si scioglie negli acidi minerali concentrati, d'onde l'acqua lo riprecipita. Scaldandolo verso i 360° si sublima trasformandosi in acido cianico, e le ultime parti per anco in cianuride. Quando è mescolato con nitrato d'ammoniaca soggiace alle dette trasformazioni a temperatura meno elevata che da solo. Bollito lungamente con acido nitrico o cloridrico si adoppia in ammoniaca ed in acido carbonico. Scaldato con 6 volte il suo peso di pentacloruro di fosforo dà ossigeno e cloruro di cianogeno solido e ad oxicloruro di fosforo. Scaldato col potassio ingenera del cianuro e dell'idrato del detto metallo. Con una soluzione di rame ammoniacale forma un precipitato di color viola. Colle basi dà ossigeno ai cianuretti (verdi).

CIANURINA (chim. gen.). — Nome che si dà al deposito azzurro patologico che talvolta si trova nelle urine.

CIANURO D'ALLUMINIO (chim. gen.). — Non si conosce in stato libero. Quando si tratta l'idrato d'allumina col acido prussico non si discioglie, e se aggiungasi del cianuro di potassio ad un sale allumina, precipita dell'idrato di allumina senza che contenga acido cianidrico. Si conosce tuttavolta un doppio cianuro contenente dell'alluminio, ed è il ferrocianuro del detto metallo.

CIANURO D'AMMONIO, $C_2H^4N^2$, ovvero C_2H^3,H^4N^2 (chim. gen.). — Fu detto ancora cianidrato d'ammoniaca e idrocianato d'ammoniaca.

Si ottiene o da una corrente di gas ammoniaco, diretta sul carbone scaldato a rovente e raccogliendo i prodotti in un condensatore circondato di mescolanza frigorifera (Langlois).

Può aversi unendo ad uguale volume il gas ammoniaco ed i vapori di acido cianidrico, i quali si uniscono senza condensazione, oppure conducendo entro canna rovente una mescolanza di gas ammoniaco e di ossido di carbonio, ed anche calcinando del sale ammoniaco con calce e litargirio e carbone in stoviglie, o per meglio, in certi casi, facendo agire l'acido nitrico, l'acido nitroso e l'ossido nitrico sopra i corpi organici.

Ma a prepararlo in copia si fa scaldare a bagno di sabbia una mescolanza di 2 parti di ferrocianuro di potassio e 2 p. di sale ammoniaco, l'uno e l'altro perfettamente secchi e polverizzati (1) si raccoglie il prodotto entro condensatore immerso nella neve e nel sale comune. In cambio del ferrocianuro di potassio si può far uso del cianuro di mercurio o di un cianuro alcalino.

Cristallizza in cubi ed in prismi quadrangolari e scoloriti, per lo più associati a forma di foglie di felce, e possiede odore forte e pungente di ammoniaca e di acido cianidrico ad una volta. Si fonde a tem-

(1) Nel Gerhardt, nel *Dictionnaire* di Wurtz, e nel *Dictionary* di Watt è detto che il cianuro di ammonio si ottiene a bagno maria dal ferrocianuro di potassio misto col cloruro ammonico. Parendomi difficile che la formazione del cianuro ammonico si compone a temperatura sì poco elevata, volemmo farne esperienza e, scaldando il misto per 6 ore continue in bagno di acqua bollente, nulla ottenemmo tranne che un lieve sublimato. Trasportando la storta in bagno di sabbia e scaldando a fuoco crescente la sublimazione del cianuro ammonico si fece con agevolezza.

Nel *Trattato* di Berzelius (edizione francese, vol. III, p. 270) è detto che il cianuro di ammonio si ricava dalla distillazione in bagno maria di parti uguali di cianuro di potassio e sale ammoniaco; può tuttavia ritenersi che Ittner se preparò la soluzione concentrata, distillando 3 p. di ferrocianuro di potassio e 2 p. di sale ammoniaco e 10 p. di acqua. Probabilmente negli autori può mettersi a mente di riportare il processo d'Ittner, ebbero l'abbuono fatto imperfettamente.

peratura non elevata e bolle a 36°, svolge vapore infiammabile che arde con fiamma azzurra e depone carbonato di ammoniaca. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, ed è alterabilissimo tanto che i suoi cristalli stando all'aria si convertono in breve in una materia azzurra che è acido azulmico. Consta di due volumi di gas cianidrico con due volumi di gas ammoniaco, senza che sia avvenuta condensazione. È decomposto dal cloro e dal bromo, che ne formano cloruro o bromuro di cianogeno.

Dalle sue proprietà tossiche non saprebbesi argomentare come avvenga che si suggerisca l'ammoniaca per combattere gli effetti tossici dell'acido cianidrico. Langlois suppone che l'azione utile dell'alcool derivi dalla sua proprietà stimolante, perchè in detti casi è somministrato sempre in copia.

CIANURO DI AMILO (chim. gen.). Vedi AMILICO CIANURO (vol. II, pag. 760).

CIANURO D'ARGENTO (chim. gen.). — L'argento forma col cianogeno un solo grado di combinazione corrispondente alla formola $AgCy$, e di esso fu trattato nel volume 2° di questa Opera a pag. 393, in pari fu detto dell'acido argento-cianidrico, composto conforme all'acido ferrocianidrico ecc. In questo luogo ci rimane adunque a parlare dei doppi cianuri dell'argento e degli altri metalli.

Si può avere in crosta cristallina, che visto col microscopio risultano di prismi variamente aggregati insieme, quando si pone a evaporazione spontanea una soluzione acquosa di cianuro di argento e di ammonio, od anche si distilla a bagno maria fino a che rimanga poco liquido nella storta, insieme col cianuro d'argento deposito.

Cianuro argentico-potassico, $AgCy.KCy$. — Si ottiene sciogliendo il cianuro d'argento nel cianuro potassico: evaporando la soluzione si depongono dei cristalli incolori in lunghi esagoni, ed altri in prismi romboidali: i primi sono anidri ed i secondi, essicati a 100°, contengono una mezza molecola d'acqua, ossia 4.34 per 100. Sono solubili in 6 parti d'acqua fredda ed in una parte d'acqua bollente, solubili pure nell'alcool bollente, il onde cristallizzano per raffreddamento. La loro soluzione può essere bollita, senza che si alteri: non soffrono alterazione neppure dall'aria, alla luce solare imbrunisceno con rapidità.

A queste notizie date da Glassford e Napier contraddice in parte quello che poscia fu affermato da Bisop, il quale avrebbe ottenuto il sale puro, in lamiette piumacee, per raffreddamento della soluzione concentrata, in prismi di sei facce per lenta evaporazione. Secondo il medesimo, sono solubili in 4 parti di acqua a 20° e in 25 parti di alcool a 0.85, non imbrunisceno alla luce solare, se non in contatto della carta o di qualche materia organica.

La soluzione del doppio cianuro argentico potassico reagisce coi liquidi dei sali metallici nel modo seguente:

Col solfato manganoso non dà precipitato.
Coi sali ferrosi dà un precipitato bianco-bruniccio.
» ferrici » » giallo-bruno.
» di cobalto » » rosso-viola.
» di zinco » » bianco.
» di piombo » » bianco.
» di rame (cupici) dà un precipitato verde-chiaro.
» di stagno (stannosi) dà un precipitato bianco-giallognolo.
Col bicloruro di mercurio dà un precipitato bianco.

Cianuro argentico-sodico, $AgCy.NaCy$. — Si ottiene saturando una soluzione di cianuro di sodio col cianuro d'argento. È in cristalli lamellari ed anidri, solubili in 5 parti di acqua a 20°, ed in 24 parti di alcool di 0.85.

Cianuro di argento, potassio e sodio,

$$2KAgCy^1 + NaAgCy$$

È un sale che cristallizza dall'acqua madre del cianuro argentico potassico del commercio, in cui si riscontra la soda come impurità della potassa adoperata nella preparazione del cianuro di potassio. È in prismi romboidali anidri, solubili in 4.4 parti di acqua a 15° ed in 22 parti di alcool a 17°. Bisop opina che il cianuro argentico potassico prismatico descritto da Glassford e Napier non sia altro che questo triplo cianuro.

Cianuro di ammonio e di argento. — Allorquando si aggiunge del cianuro d'argento ad una soluzione acquosa di cianuro di ammonio, vi si scioglie copiosamente, ma nella cristallizza, oppure quando vi si aggiunge dell'alcool assoluto, in più volumi, ed oltre a questo dell'etere. Ponendo a evaporazione spontanea la soluzione del doppio cianuro, il cianuro di ammonio si delegua, e il cianuro di argento si depone cristallizzato.

Per ottenere il doppio cianuro in istato solido e cristallino fa d'uopo che si prenda cianuro di ammonio solido preparato per sublimazione, e alcun pezzetto del cianuro di argento, precipitato di fresco ed umido ancora. Succede combinazione con rigonfiamento di calore, e il tutto diviene liquido. Il cianuro d'argento dev'essere in eccesso, si deve scaldare e filtrare a caldo. Il liquido che passa depone il doppio cianuro in squamette perlacee bianche, solubilissime nell'acqua, e che esalano un forte odore di cianuro ammonico (Fr. Selm.).

Cianuro d'argento-ammonio, $AgH^3Ag.Cy$. — Si forma allorchè si aggiunge una soluzione diluita di nitrato d'argento in una mescolanza calda di ammoniaca e di acido cianidrico.

Il liquido nel raffreddare le depone in lamine larghe e sciolte, le quali quando sono esposte all'aria

perdono l'ammoniaca combinata, restando del solo cianuro d'argento.

Cianuro con nitrato d'argento, $AzAgO^3,2AgCy$ — È un sale cristallino che si forma allorquando si scioglie il cianuro d'argento precipitato di fresco in una soluzione di nitrato del detto metallo mediocremente concentrata e bollente.

CIANURO DI BARIO (*chim. gen.*). Vedi vol. III, pag. 36.

CIANURO DI BENZETILE o DI BENZILE (*chim. gen.*). Ved. vol. III, pag. 89.

CIANURO DI BENZOILE (*chim. gen.*). Vedi vol. III, pag. 138.

CIANURO DI BISMUTO (*chim. gen.*). Vedi vol. III, pag. 237.

CIANURO DI BUTILE (*chim. gen.*). Vedi in questo vol., a pag. 326.

CIANURO DI CACODILE (*chim. gen.*). Vedi vol. III, pag. 447.

CIANURO DI CADMIO (*chim. gen.*). Vedi vol. III, pag. 463.

CIANURO DI CALCIO (*chim. gen.*) — Si prepara saturando l'acido cianidrico in soluzione acquosa colla calce idrata. Si filtra e si aggiunge un altro poco di acido cianidrico, continuando finchè il liquido non precipita più i sali di magnesia. Scaldandolo a bollizione si decompone ed è pure decomposto dall'acido carbonico.

CIANURO DI CERIO (*chim. gen.*) — Si ottiene, secondo Berzelius, precipitando un sale cerroso col cianuro di potassio. È in forma di massa bianca e vischiosa, la quale si scalda all'aria sviluppando dell'acido cianidrico e convertendosi in idrato cerroso.

CIANURO DI CETILO (*chim. gen.*). Vedi pag. 210.

CIANURO DI CINNAMILE (*chim. gen.*). Vedi Cinnamile.

CIANURO DI COBALTO (*chim. gen.*). — Si hanno tanto un protocianuro quanto un sesquicianuro di cobalto, il secondo non è conosciuto in istato libero ma si riscontra in forma di doppio cianuro.

Protocianuro di cobalto, $\dot{C}oCy^2$. — È detto anche *cianuro cobaltoso*. Si prepara con aggiungere del cianuro di potassio ad un sale cobaltoso, e si ha coll'aspetto di un precipitato colore di cannella chiaro. Si rediscioglie facilmente in un eccedenza di cianuro di potassio, e la soluzione esposta all'aria si trasforma in un doppio cianuro di cobalto e di potassio, poichè assorbe l'ossigeno atmosferico. Nel nuovo sale le reazioni del cobalto sono occultate come quelle del ferro nei doppi cianuri che lo contengono, per la composizione corrisponde ai ferricianuri ed è rappresentata dalla formola $(Co^2Cy^{12})^{iv}K^6$. Può fare scambio del suo potassio con altri metalli, d'onde hanno origine i cobalticianuri. Non si conosce verun cianuro di cobalto corrispondente ai ferrocianuri.

Cobalticianuro d'idrogeno ed acido cobalticianidrico, $(Co^2Cy^{12})^{iv}H^6 + H^2O$. — Si prepara facendo passare del gas idrogeno solforato nell'acqua in cui si tenga stemperato o del cobalticianuro di piombo o del cobalticianuro di rame. Il rame ed il piombo sono precipitati in istato di solfuro, mentre l'acido cobalticianidrico si discioglie. Si filtra e si svapora fino a cristallizzazione.

Si può anche decomporre coll'acido solforico o coll'acido nitrico, l'uno o l'altro in lieve eccesso, una soluzione concentrata di cobalticianuro di potassio. Si preferisce l'acido solforico che dev'essere concentrato e si scalda per qualche tempo. Si aggiunge dell'alcole assoluto, che precipita il solfato di potassa formatosi, mentre tiene in soluzione l'acido cobalticianidrico. Questo si fa cristallizzare più volte per concentrazione e si spremo ogni volta fra carta asciugante.

L'acido cobalticianidrico è in aghetti trasparenti, deliquescenti, scolorati e di sapore acido gagliardo. Scaldandolo al disopra di 100°, dapprima perde l'acqua di cristallizzazione, indi acido cianidrico, cianidrato e carbonato di ammoniaca, spingendo il calore a 250° fornisce una polvere azzurra, che a temperatura più elevata si converte in un carburo di cobalto di colore nero. Si scioglie facilmente nell'acqua, decompone i carbonati con effervescenza, neutralizza le basi alcaline e scioglie il ferro e lo zinco con sviluppo d'idrogeno. L'accendere bollire la soluzione acquosa, soffre una lieve decomposizione. Si scioglie nell'alcole ed è insolubile nell'etere anidro, si scioglie nell'acido cloridrico senza alterazione, nemmeno scaldandolo a bollitura. Si scioglie appena nell'acido nitrico concentrato e più facilmente nell'acqua, rimane inalterato coll'acido nitrico fumante e bollente e coll'acqua regia. Si scioglie nell'acido solforico diluto ed è insolubile nel concentrato, col quale scaldandolo produce tale reazione da svolgere ossido di carbonio, anidride carbonica e solforosa, ingenerando ad un tempo solfato di ammoniaca e solfato di cobalto. Se aggiungesi dell'acqua anticipatamente, la decomposizione riesce compiuta, con separazione di cobalticianuro di cobalto rosso, il quale scaldandolo svolge vapore di acqua e passa all'azzurro.

Cobalticianuro di potassio, $(Co^2Cy^{12})^{iv}K^6$. — Si prepara sciogliendo il protocianuro di cobalto nella soluzione acquosa di cianuro di potassio, ovvero facendo agire l'ossido o il carbonato di cobalto con una soluzione acquosa di potassa caustica che si satura con acido cianidrico. Quando si opera in recipienti in cui l'aria non penetri, la reazione succede con sviluppo di idrogeno a cui si accompagnano tracce d'ammoniaca come prodotti secondari, se procedono all'aria, in allora avviene assorbimento di ossigeno. Da ciò si vede quanto sia potente la tendenza del

cianuro di cobalto a formare il cobalticianuro, tanto da scomporre l'acqua. In ambedue i casi si forma della potassa caustica, come apparisce dalle equazioni seguenti:

$$\underbrace{8KCy}_{\text{cianuro di potassio}} + \underbrace{2CoCy^2}_{\text{cianuro di cobalto}} + 2H^2O = \underbrace{(Co^2Cy^{12})'''K^6}_{\text{cobalticianuro di potassio}} + \underbrace{2K^2O}_{\text{potassa}} + H^2$$

$$8KCy + 2CoCy^2 + H^2O + O = (Co^2Cy^{12})'''K^6 + 2KHO$$

Se purchè il nitrato contenuto col mezzo di raphanato cristallizzarono, e quando rimanga imbrattato di cianuro e di carbonato di potassa, si tratta con acido acetico e si precipita con alcole.

Cristallizza in forma di prismi pentagonali ed aghi, trasparenti, alquanto gialognoli, isomorfi coi ferricianuri di potassio. È solubile nell'acqua, insolubile nell'alcole. Quando si pone al calore, dapprima si fonde in una massa di color verde olivo scuro, e quando si calcina fuori dell'aria si decompone in azoto e cianogeno, con un residuo di cianuro di potassio e di carbone di cobalto, decomposizione analoga a quella del ferricianuro di potassio. Quando è in soluzione concentrata, se gli si aggiunga dell'acido solforico o dell'acido nitrico in eccesso, precipita dell'acido cobalticianidrico, bollito fino ad essere neutro, e nella soluzione acido solforico monidrato, sprigiona dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica e lascia un residuo di solfato di cobalto e di solfato d'ammoniaca.

Cobalticianuro di sodio $(Co^2Cy^{12})'''Na^6 + 4H^2O$. — Si prepara saturando col carbonato di soda l'acido cobalticianidrico: cristallizza in aghetti trasparenti ed incolori, solubilissimi nell'acqua bollente.

Cobalticianuro di ammonio.

$$(Co^2Cy^{12})'''(AzH^4)^6 + H^2O$$

Si prepara neutralizzando con ammoniaca l'acido cobalticianidrico. Cristallizza in tavole romboidali, è molto solubile nell'acqua, poco nell'alcole, e si decompone a 230°.

Cobalticianuro di barite, $(Co^2Cy^{12})'''Ba^3 + 24H^2O$. — Si prepara neutralizzando l'acido cobalticianidrico col carbonato di barite. Cristallizza in prismi romboidali solubilissimi nell'acqua ed insolubili nell'alcole, che sfioriscono nell'aria calda e più rapidamente a 100°.

Cobalticianuro ferroso. — Non lo analizzai. È un precipitato bianco che si produce versando il cobalticianuro di potassio nel solfato ferroso. Coi sali ferrici non si ottiene precipitato.

Cobalticianuro di manganese. — È un precipitato bianco che non lo analizzai.

Cobalticianuro di zinco. — Precipitato bianco che non lo analizzai.

Cobalticianuro di cadmio. — Si prepara col cobalticianuro di potassio e con un sale solubile di cadmio. È un precipitato bianco, il quale col tempo si annerisce. È solubile negli acidi ed in un eccesso di cobalticianuro di potassio.

Cobalticianuro di rame, $(Co^2Cy^{12})'''Cu^3 + 7H^2O$. — Si prepara precipitando col cobalticianuro di potassio il solfato di rame, oppure con un sale di rame e l'acido cobalticianidrico. È amorfo, di un azzurro chiaro, tirante al nero bleu, insolubile nell'acqua e negli acidi, da cui la potassa in soluzione acquosa e calda separa dell'ossido di rame, e che l'ammoniaca scioglie in azzurro. Si può adoperare comodamente per preparare l'acido cobalticianidrico.

Cobalticianuro di rame e di rame diammonio,

$$(Co^2Cy^{12})'''[Az^2H^6Cu]^3Cu + 3H^2O.$$

— Cristallizza in prismetti di quattro lacce, terminati da una sommità di otto facce, opalescenti di colore azzurro. Si depone così cristallizzato allorquando si lascia ad evaporazione lenta la soluzione del cobalticianuro di rame nell'ammoniaca. Allorquando si cambia di evaporare il liquido, si mescola con alcole, il composto si depone in forma di polvere algentata cristallina e di un azzurro più chiaro. È insolubile nell'acqua, ed esposto all'aria perde ammoniaca, scaldandolo a 100° i cristalli diventano opachi e di colore sempre meno intenso. Gli acidi gli tolgono totalmente l'ammoniaca, lasciando del cobalticianuro di rame col aspetto di una polvere azzurrognola. Scaldato colla potassa sprigiona ammoniaca, depone ossido di rame e aggiunta del cobalticianuro di potassio.

Cobalticianuro di argento,

$$(Co^2Cy^{12})'''Ag^3 + 12H^2O.$$

Allorquando si versa del cobalticianuro di potassio nel solfato di nichelio se ne ha un precipitato bianco colorato leggermente in azzurro (Gmelin) o di un verde chiaro (Rodgers). Liebig osservò che versato nel acido cloridrico bollente. Secondo a Bevinger il precipitato che si formava col cobalticianuro di potassio e un sale di nichelio contiene contaminazione una certa proporzione di cobalticianuro di potassio che non può essere tolto col mezzo dei lavacri. Ad avere pure la di sopra che si precipita coll'acido cobalticianidrico si combinerà da un sale di nichelio la allora è gelatinoso, leggermente azzurro, e nascosto nell'aria piglia l'aspetto di una massa verde di un verde azzurro ed a frattura concoide. Seccandolo a 100° contiene 12 atomi di acqua combinata, che esso perde a calore più elevato e diventa grigio. Riponendolo all'aria e versarlo tosto acqua quanto ne aveva perduto e riprende la apparenza di prima. È perfettamente insolubile nell'ammoniaca, senza lasciare residuo, diventa-

possibile dalla potassa, che ne separa dell'idrato di nicelo.

Cobalticianuro di nicelo ammoniacale, $(Co^{iii}Cy^{vi})^{iii}Ni^{ii}(AzH^{iii})^{6}+3H^{2}O$.

Abbiamo detto che il cobalticianuro di nicelo precipitato di recente si scioglie nell'ammoniaca: si forma un liquido azzurrognolo, il quale, messo a evaporare lentamente, depone dei sali ammoniacali in squamette cristalline ed azzurre. Si può anche precipitarlo per mezzo dell'alcool: in allora è bianco, amorfo, ma stando a sè per qualche tempo inverdisce. È insolubile nell'acqua: non decomponibile a temperatura di 100°. A più alto grado e secondo ed arde con molto rigonfiamento. Aggredendolo cogli acidi cede loro tutta l'ammoniaca e ritorna in stato di cobalticianuro di nicelo, che è in polvere azzurra.

Cobalticianuro di cobalto, $(Co^{iii}Cy^{vi})^{iii}Co^{ii}$. — Corrisponde per la composizione ai così detti azzurri di Turnbull: e si può ottenere in più modi.

1° Si versa del cobalticianuro di potassio nel solfato cobaltoso e se ne ha un precipitato roseo, che può essere interamente puro da quelle due sali reagenti che fu adoperata in isoborania, purchè si lavi con molt'acqua.

2° Si può ottenere aggiungendo dell'acido cobalticianidrico alla soluzione di un sale di cobalto.

3° Allorchè si abbia dell'acido cobalticianidrico in istato secco e si scalda con acido solforico concentrato, aggiungendo poca dell'acqua finchè la reazione sia compiuta, si depone del cobalticianuro di cobalto in forma di una materia amorfa di un rosso leggiero.

Il sale ottenuto col primo e secondo processo contiene 14 molecole di acqua, parte delle quali perde a 100°, passando all'azzurro: e il rimanente a più alta temperatura. Quello ottenuto col terzo processo ha 12 molecole d'acqua: le quali abbandona per lentamente passando all'azzurro.

Il cobalticianuro di cobalto è insolubile interamente nell'acqua e negli acidi, solubile parzialmente nell'ammoniaca, che ne forma un liquido roseo e ne depone una polvere verde: decomponibile dalla potassa caustica che ne separa dell'idrato cobaltoso. Quello preparato col primo e secondo processo perde l'acqua combinata e volge all'azzurro in contatto degli acidi forti; l'altro del terzo processo resiste all'acido nitrico concentrato ed all'acido cloridrico. Quando fu reso anidro e di colore azzurro, se bagnato con acqua si idrata di nuovo svolgendo calore, ovvero esponendolo all'aria ne assorbe rapidamente l'umidità e ripiglia il roseo primitivo. Non è intaccato dall'ossido di mercurio.

Cobalticianuro di piombo, $(Co^{iii}Cy^{vi})^{iii}Pb^{ii}+4H^{2}O$. — Per prepararlo si decompone il carbonato di piombo coll'acido cobalticianidrico. È solubilissimo nell'acqua, d'onde cristallizza in squamette perlacee. Non si scioglie nell'alcool, e versando ammoniaca nella soluzione acquosa dà nascimento ad un sale basico che corrisponde alla formola

$$(Co^{iii}Cy^{vi})^{iii}Pb^{ii}{}_{2},Pb^{ii}H^{2}O^{2},6H^{2}O$$

Cobalticianuro di stagno. — È un precipitato bianco che non fu analizzato e che si ottiene col cobalticianuro di potassio ed un protosale di stagno.

Cobalticianuro di mercurio. — È un precipitato bianco, contenente il mercurio al massimo. Coi sali di mercurio al massimo non si forma precipitato.

Cobalticianuro d'argento, $(Co^{iii}Cy^{vi})^{iii}Ag^{6}$. — Precipita dalla soluzione del nitrato d'argento trattata col cobalticianuro di potassio. È una materia bianca, di forma cristallina, insolubile nell'acqua e negli acidi, annerita ed inalterabile alla luce. Si scioglie nell'ammoniaca: e tale soluzione posta a evaporare fornisce due prodotti incolori di *cobalticianuro doppio di argento e di argentoammonio* $(Co^{iii}Cy^{vi})^{iii}Ag^{6}(AzH^{3}Ag)^{6}$.

CIANURO DI CROMO (*chrom. gen.*). — Se ne ha il *protocianuro* $\acute{C}rCy^{2}$ ed il *percianuro* $Cr^{2}Cy^{6}$, ed il primo si prepara mescolando una soluzione di protocloruro di cromo, fatta nell'acqua bollente, con altra di cianuro di potassio. Se ne ha un precipitato bianco, insolubile in un eccesso del cianuro alcalino, e che si annerisce facilmente nel metterlo a bollire, trasformandosi in una mescolanza di percianuro di cromo e di ossido di cromo.

Percianuro di cromo, $Cr^{2}Cy^{6}$. — Precipita da un sale cromico a cui si aggiunge del cianuro di potassio, è in forma di un composto bianco-grigio, che diviene di un grigio azzurrognolo nel disseccare, e che non si scompone calcinandolo al rosso, perchè si recuperato chiaro. È insolubile nell'acqua, solubile negli acidi e nella soluzione di cloruro di cromo e di allume di cromo.

Quando si aggiunge una soluzione acquosa di cloruro di cromo ed altra di cianuro di potassio, il precipitato è di un grigio-azzurro chiaro, insolubile in un eccedente del cianuro alcalino, ma qualora si unisca il cianuro di potassio a goccie a goccie nella soluzione del cloruro cromico, le prime porzioni del precipitato si ridissolvono, allorchè poi si versa del cianuro di potassio, il precipitato rimane indissolubile a freddo, ma si discioglie scaldando, ed si può essere solubile anche a caldo se non con una grande eccedenza del cianuro alcalino.

Cromicianuri. — Sono analoghi ai ferricianuri.

Acido cromicianidrico, $Cr^{2}Cy^{6},H^{6}$. — Si ottiene cristallizzato, mediante la decomposizione del cromicianuro d'argento sospeso nell'acqua e su cui si fa agire l'acido solfidrico, in fatto e si evapora nel vuoto.

Cromicianuro di potassio, $Cr^{2}Cy^{6},K^{6}$. — Esponendo all'aria una mescolanza d'idrato di cromo, di

potassa e di acido cianidrico, il misto si fa bruno, e ripreso coll'acqua, e concentrata la soluzione, depone il cromicianuro di potassio in cristalli, che sono isomorfi col ferricianuro corrispondente, sono solubili nell'acqua ed insolubili nell'alcole.

Si può anche ottenere facendo digerire del cloruro cromico Cr^2Cl^6, precipitato di recente, con una soluzione concentrata di cianuro di potassio. Vi si scioglie a poco a poco colorandola di giallo, ed aggiungendo dell'alcole precipita il sale.

Cromicianuro di cobalto. — È un precipitato azzurro che si ottiene per doppia decomposizione.

Cromicianuro di piombo. — È un precipitato bianco quando è umido, e che perde al bagno quando è secco. Il cromicianuro di potassio non dà precipitato col nitrato di piombo, per cui non potrebbesi ottenere con questo sale.

Cromicianuro ferroso. — È un precipitato colore rosso di mattone.

Cromicianuro di zinco. — È un precipitato bianco.

Cromicianuro d'argento. — È un precipitato bianco che si ottiene per doppia decomposizione tra il nitrato d'argento e il cromicianuro di potassio.

CIANURO DI FERRO (*chim. gen.*) — Fu argomento di molte pazienti ed acute indagini di parecchi chimici de' più valorosi, sia per la sua importanza industriale e scientifica, quanto per le curiose reazioni a cui dà nascimento nell'associarsi con altri cianuri a formare dei composti doppi.

I cianuri semplici di ferro sono poco conosciuti, e questo per la somma facilità onde si trasformano in cianuri complessi. Il cianuro ferroso $FeCy^2$ sta a capo di una serie molto estesa di cianuri doppi, e similmente il cianuro ferrico Fe^2Cy^6, e noi qui li descriveremo secondo che ne troviamo parlato negli autori.

Cianuro ferroso, protocianuro di ferro, $FeCy^2$. — Stando a Robiquet, si produrrebbe allorquando si sottoponga all'azione dell'idrogeno solforato l'azzurro di Prussia o ferricianuro ferrico, sciogliesi dell'acido cianidrico e nasce un precipitato bianco, che sarebbe il cianuro ferroso. Gerhardt opinò che il precipitato bianco di Robiquet sia un cianuro multiplo, il quale si produrrebbe eziandio allorchè si decompone col mezzo del calore l'acido ferrocianidrico ed il ferrocianuro d'ammonio. Ad aver a nel maggior grado possibile di purezza dovrebbe precipitare il solfato ferroso, privo assolutamente di solfato ferrico, col cianuro di potassio; ma neppure per tal modo riesce della necessaria purezza, dacchè contiene del potassio.

Il cianuro ferroso, quale fu ottenuto fino ad ora, si scioglie nel cianuro di potassio trasformandosi in ferrocianuro potassico. Trattandolo colla potassa caustica si converte nel detto ferrocianuro con separazione d'idrato ferroso. Esposto all'aria assorbe dell'ossigeno e volge all'azzurro.

Cianuro ferrico, Fe^2Cy^6. — Non fu peranco ottenuto in istato solido. Allorquando si versa una soluzione d'idrofluosilicato ferrico nel ferricianuro di potassio, fino a che tutto il metallo alcalino sia precipitato in istato di fluoruro silicio-potassico, si ha un liquido di un colore giallo-bruno cupo, in cui si suppone che consista il cianuro ferrico. Ha sapore astringente; messo a svaporare spontaneamente si concentra a poco a poco, diventa azzurro nel disseccarsi e si trasforma quasi del tutto in azzurro di Prussia.

Credesi pur anco che il cianuro ferrico solubile si produca mescolato col cloruro di potassio, allorquando si uniscano le soluzioni di ferricianuro di potassio e di percloruro di ferro:

$$\underbrace{Fe^2Cy^{12},K^6}_{\text{ferricianuro potassico}} + \underbrace{Fe^2Cl^6}_{\text{percloruro di ferro}} = \underbrace{6KCl}_{\text{cloruro potassico}} + \underbrace{2Fe^2Cy^6}_{\text{cianuro ferrico.}}$$

Il liquido ottenuto nel modo anzidetto, quando si pone a svaporare, svolge e del cloro e del cianogeno libero, e secondo che il cianuro ed il cloruro sia in eccedenza, mentre si copre di una pellicola di azzurro di Prussia.

Produrrebbesi eziandio allorchè si facesse bollire, fuori del contatto dell'aria, del ferricianuro potassico col cianuro di argento. Il cianuro d'argento nella reazione s'impadronirebbe degli elementi del cianuro potassico, dando origine ad un cianuro argento-potassico, mentre rimarrebbe libero il cianuro ferrico.

$$Fe^2Cy^{12},K^6 + 6AgCy = \underbrace{6(AgCy,KCy)}_{\text{cianuro argento-potassico}} + \underbrace{Fe^2Cy^6}_{\text{cianuro ferrico.}}$$

In tale operazione si depone una materia bruna, la quale sarebbe costituita dal cianuro ferrico, e che a lungo andare si trasforma in idrato ferrico. Ma è da avvertire che così procedendo si giunge ad un risultato che discorda da quanto fu esposto in precedenza, poichè si ha un precipitato insolubile, mentre negli altri casi il cianuro ferrico rimane in soluzione.

Wyrouboff preparò il cianuro ferrico idratato facendo bollire il ferricianuro di potassio col cloridrato d'ammoniaca. È una polvere verde, la quale si conserva senza alterazione allorquando fu seccata a 100°, ma che nell'aria umida si trasforma con rapidità in azzurro di Prussia. Corrisponde per le sue proprietà ad un composto che era già stato descritto da Pelouze come un cianuro ferroso ferrico.

Quando si fa agire il cianuro di potassio sul percloruro di ferro, si svolge dell'acido cianidrico, pre-

cipita dell'idrato ferrico, e rimane in soluzione del cianuro di potassio, d'onde è palese che per questa via di doppia decomposizione il cianuro ferrico non si produce.

Cianuri di ferro intermedio. — Tanto l'azzurro di Prussia quanto l'azzurro di Turnbull possono essere riguardati come cianuri intermedii tra il ferroso ed il ferrico, se non che di a loro genesi si argomenta che si hanno da considerare come cianuri doppi. L'azzurro di Prussia, come si vedrà più innanzi, è un ferrocianuro ferrico, e l'azzurro di Turnbull è un ferricianuro ferroso.

Ferrocianuri. — Furono detti anche prussiati, *cianoferruri, idroferrocianuri, ferrocianidrati*. Per lungo tempo si considerarono e si rappresentarono come costituiti dalla combinazione del cianuro ferroso con altri cianuri, onde la loro formola generale corrispondeva a $F\bar{e}Cy^{4},4MeCy$. Al presente si ammette che tutto il cianogeno nei prussiati sia aggregato intorno alla molecola del ferro diatomico, componendo un radicale quadricianico, saturabile da 4 atomi d'idrogeno o 4 di metallo monoatomico, di guisa che la loro formola risponde a $(FeCy^{6})Me^{4}$. Il paragone istituito tra i ferrocianuri ed i ferricianuri condusse a dimostrare la tetratomicità del ferrocianogeno.

I ferrocianuri alcalini si possono preparare in modo generale neutralizzando un alcali o caustico o carbonato coll'acido ferrocianidrico, oppure sciogliendo del protocianuro di ferro nella soluzione di un cianuro alcalino o in una mescolanza di alcali carbonato e di acido cianidrico, ovvero trattando il protocianuro di ferro o il ferrocianuro ferrico (azzurro di Prussia) con un alcali caustico, finchè siasi deposto dell'idrato di ferro, oppure trattando il protocianuro di ferro colla soluzione acquosa di un cianuro alcalino, caso nel quale l'ossido metallico si discioglie, rendendo libero dell'alcali caustico.

I ferrocianuri insolubili si preparano per precipitando un ferrocianuro alcalino in soluzione e versandolo in un sale di un metallo terroso o di un metallo pesante. I ferrocianuri alcalini sono solubili, allorchè sono anidri, ma divengono di un giallo più o meno marcato nell'idratarsi. Non hanno reazione nè acida nè basica, posseggono un sapore leggermente salato ed amaro, non si dimostrano velenosi allorchè si somministrano a qualche animale. I ferrocianuri dei metalli terrosi sono bianchi ed insolubili, e quelli dei metalli pesanti ora sono senza colore, ora variamente colorati, quando in azzurro, quando in rosso, tanto che possono giovare nell'analisi quantitativa ad scoprire alcuni metalli, come, per esempio, i sali di ferro, i sali di rame, di titano, di lantano, di molibdeno, di uranio, di cobalto e di nicelo. Con ferrocianuri solubili non si ha precipitato dai sali di antimonio, di tellurio, di platino, di rodio e di iridio.

Allorquando si scaldano i ferrocianuri a blande calore, perdono l'acqua di combinazione, secondo che siano, spingendo la temperatura a più alto grado si scompongono nel modo seguente: il cianuro di ferro rimane decomposto in azoto e carburo metallico, mentre l'altro cianuro che gli era associato, o resta senza alterazione, come i dei cianuri alcalini, ovvero si scompone con sviluppo d'azoto e formazione di carburo metallico, come pel ferrocianuro di piombo, oppure si risolve in cianogeno ed in metallo, come pel ferrocianuro d'argento. Se poi si fa la calcinazione del ferrocianuro umido, si svolge dell'acido cianidrico, dell'anidride carbonica e dell'ammoniaca, e i due metalli restano in istato di carburo o mischiato con carbone.

Facendo i ferrocianuri sotto la corrente della pila, il metallo alcalino si raccoglie al polo negativo, mentre al polo positivo si svolge dell'acido cianidrico e si forma dell'azzurro di Prussia (altri dicono che vi si forma del ferricianuro di potassio), con un elettrodo di rame al polo positivo si deposita del ferrocianuro di rame, mentre con un elettrodo di ferro si ingenera un precipitato di azzurro di Prussia (Perrot).

I ferrocianuri trattati coll'acido solforico concentrato a 100° svolgono dell'ossido di carbonio, insieme con una piccola quantità di solfato d'ammoniaca (Fumoni), e danno origine per via di un azione secondaria a gas azoto ed alle anidridi solforosa e carbonica, lasciando un composto di acido solforico con ammoniaca, ossido di ferro ed ossido dell'altro metallo. Allorchè siano polverizzati e si mescolino col detto acido concentrato a freddo, formano una specie di composto pastoso e scolorito, svolgendo una notevole quantità di calorico. Secondo la natura del metallo presente, o si disciolgono in un eccesso maggiore dell'acido, o rimangono indisciolti, formando una combinazione solida. Al calore non soffrono alterazione se non si raggiunga la temperatura di circa 100°. Se aggiungesi una tenue quantità d'acqua alla soluzione solforica (per il solubili) e si lascino esposti all'aria ad assorbirne l'umidità, depongono un composto cristallino che contiene meno acido solforico dell'anidro. Se si diluiscano con acqua in grande copia, si risolvono in acido ferrocianidrico e in solfato dell'altro metallo che era unito al cianuro di ferro.

Gli acidi forti, diluiti da una certa quantità d'acqua, decompongono i ferrocianuri con formazione di acido ferrocianidrico, ed un effetto consimile si ottiene col acido solfidrico se vi ha un metallo precipitabile in istato di solfuro.

Gli alcali decompongono molti ferrocianuri dei metalli pesanti, ingenerandone un ferrocianuro al-

calino, e separandone dell'idrato metallico. Ma versato degli alcali, ed l'acido solfidrico, decompongono il cianuro di ferro.

L'ossido d'argento, l'acido aurico, l'ammoniuro d'oro, fatti bollire con ferrocianuri alcalini, fanno deporre dell'idrato di ferro e danno nascimento ai doppi cianuri alcalino-argentico, alcalino-aurico, operando per ebollizione prolungata. Quando si pone in opera l'ammoniuro d'oro si svolge ammoniaca (F. Selmi).

Ora descriveremo i diversi ferrocianuri, facendone le principali proprietà, avendo già trattato in luogo a parte il modo di ottenerli e di renderli quando si vogliono per qualche applicazione industriale.

Acido ferrocianidrico, $FeCy^6H^4$. — Chiamato anche *ferrocianuro d'idrogeno* ed *acido idroferrocianico*. Fu scoperto da Porrett nel 1814 e si ottiene decomponendo il ferrocianuro di bario coll'acido solforico, o il ferrocianuro di potassio cogli acidi tartarico, cloridrico, ecc., e i ferrocianuri di piombo o di rame coll'acido solfidrico, e l'azzurro di Prussia coll'acido cloridrico molto concentrato.

Un buon metodo di preparazione è quello che fu insegnato da Porrett, e che consiste nel decomporre il ferrocianuro di potassio coll'acido cloridrico. Si scioglie il ferrocianuro in tante quantità d'acqua e si fa bollire per qualche tempo affine di scacciare l'aria dal recipiente, si tura questo e si lascia raffreddare. Freddo che sia, vi si versa dell'acido cloridrico concentrato e privo d'aria, aggiungendo tanto dell'etere. L'acido ferrocianidrico si depone in pagliuole sottili e bianche, e si raccoglie su feltro, si lava con una mescolanza di alcole e di etere e si spremono fra carta bibula, per tosto collocarlo nel vuoto al di sopra dell'acido solforico. Qualora si aggiunga dell'etere alla soluzione acquosa di ferrocianuro prima dell'acido cloridrico, si allora si ha perfettamente bianco e può essere compresso fra carta bibula, sciolto nell'alcole e precipitato coll'etere senza che si colori (Delffus).

Ad ottenerlo in grande quantità Kulmann si valse del ferrocianuro di bario, a cui aggiunse una proporzione equivalente di acido solforico diluito. Lasciando il liquido a sè fino ad essere chiaro, si decanta entro vasi di arenaria, che si turano bene ed ove si conserva per l'uso.

È un acido forte, che arrossa il tornasole, possiede sapore acido e decompone i carbonati, gli acetati e perfino gli ossalati e i tartrati a temperatura ordinaria. È solubile nell'acqua e nell'alcole, ed insolubile nell'etere. Cristallizza in piccoli grani, ovvero in aghetti intrecciati fra di loro. Esponendolo all'aria assorbe l'ossigeno tanto a temperatura ordinaria, quanto più rapidamente a caldo, con produzione di acido cianidrico e formazione di azzurro di Prussia.

$$\underbrace{7[(FeCy^2)^{iv}H^4] + O^8}_{\text{acido ferro-cianidrico}} = \underbrace{24HCy}_{\text{acido cianidrico}} + \underbrace{Fe^4Cy^{18}}_{\text{azzurro di Prussia.}} + 28H^2O$$

Reagisce con molti sali metallici in quel modo stesso con cui si comporta il ferrocianuro di potassio. Scaldato coll'ossido di mercurio, forma del cianuro di mercurio e del protocianuro di ferro, e questo si ossida immediatamente, a scapito dell'ossido di mercurio ossidante, con separazione di mercurio metallico. È un acido tetrabasico, poichè contiene H^4 sostituibile da metalli.

Ferrocianuro di potassio, $FeCy^6,K^4$. — Si denomina anche comunemente *prussiato di potassa*, *prussiato giallo di potassio*, *ferrocianidrato di potassa*, *cianoferruro di potassio*, nelle arti è più noto con prima dei due nomi.

Fu studiato da molti chimici, e preparato per la prima volta da Macquer nella metà del secolo scorso, che lo ottenne dalla reazione di un alcali caustico sull'azzurro di Prussia, e lo chiamò *alcali flogisticato*. Sage e poscia Bergmann dimostrarono che può aversi per via secca. Berthollet fece conoscere che il ferro contenutovi vi sia in qualità di elemento costitutivo, e non come un'impurezza, secondo che si era creduto fino allora. Si ottenne in parecchi modi: 1° per la combinazione diretta del protocianuro di ferro col cianuro di potassio, 2° per l'azione dell'acido ferrocianidrico sul carbonato di potassa o sulla potassa caustica, 3° tra l'idrato ferroso ed il cianuro di potassio, con separazione d'idrato alcalino, 4° tra il protocianuro di ferro e la potassa caustica, 5° tra il ferrocianuro ferroso-potassico e la potassa caustica, con separazione di ossido di ferro, 6° tra la potassa e vari ferrocianuri, 7° tra il ferro metallico e il cianuro potassico in soluzione acquosa, tanto a freddo, quanto più a caldo, avendosi sviluppo d'idrogeno libero, qualora non all'aria o ferrore ossigeno, 8° tra il solfuro di ferro ed il cianuro di potassio, con formazione di solfuro alcalino, 9° tra il cianuro di potassio ed i sali ferrosi.

Si prepara o ad avere puro per i bisogni dei laboratorii, o in grande per gli usi dell'industria. Non avendosi qui a trattare della preparazione industriale, dacchè se ne parlò altrove (*vedi* CIANURI e PRUSSIATI (FABBRICAZIONE DEI), *chim. ind.*), ci restringeremo ad esporre in qual modo si proceda pel caso primo.

Si prende azzurro di Prussia e si fa bollire con potassa caustica fino a che sia svanito completamente il colore, si filtra, si svapora e si mette a cristallizzare. Non potrebbesi adoperare l'azzurro di Prussia del commercio, dacchè in allora si riscontrerebbero nel prodotto del carbonato, del solfato ed altri sali

di potassa, onde occorrerebbe purificarlo quando si abbia usato l'azzurro commerciale, valendosi a tal uopo del metodo di Berzelius.

Questi immerge a farlo secare a blando calore, indi a fondere, lasciarlo raffreddare e ripigliarlo con acqua. Si filtra il liquido, vi si aggiunge dell'acido acetico per decomporre i carbonati e i cianuri, ed infine dell'acetato di barita per separarne l'acido solforico, avendo di usare dell'acetato in moderanza. Si filtra il liquido, vi si aggiunge dell'alcale per precipitare il ferrocianuro di potassio, il quale poi dev'essere ridisciolto nell'acqua calda e fatto cristallizzare.

Talvolta si usa nei laboratori di purificare il prussiato di potassa comune con disciogliertlo nell'acqua ed aggiungere dell'acetato di barita, ma non si riesce, nella soluzione, filtrare e precipitare coll'alcale il ferrocianuro di potassio, il quale poi dev'essere ridisciolto nell'acqua calda e fatto cristallizzare.

Il ferrocianuro di potassio in stato puro cristallizza con 3 atomi d'acqua, in prismi tronchi appartenenti al sistema dimetrico e quadratico, stando a Brooch (forma comune p $b^{1/2}$, talvolta ancora con a e h), ed al tipo rhomboedrico stando a Wrachoff (forma ordinaria m p a e e talvolta o). Comunemente i cristalli sono di colore cedrino, ora opachi, ora trasparenti, talvolta ambracei o di un giallo arancione e trasparenti. Sembra che risultino trasparenti allorquando si depongono da una soluzione in grande per raffreddamento. I cristalli sono fragili, di splendore vitreo, di sapore salato ed amaro ed non velenosi, della densità di 1.83, inalterabili all'aria a temperatura comune. Scaldandoli cominciano a perdere l'acqua di cristallizzazione a 60°, ma non divengono anidri che a 100°, sempre non siano stati previamente polverizzati e non si vada rimovendo di continuo. Allorquando il ferrocianuro di potassio ha perso dell'acqua combinata, ha l'aspetto di una polvere bianca. Non ha odore e non è venefico, è solubile in 2 parti di acqua bollente ed in 4 parti di acqua fredda, e la soluzione acquosa saturata a 15° possiede la densità di 1,444 e contiene 25lgr,77 del sale e 88lgr,34 di acqua. È insolubile nell'alcole, il quale lo precipita dalla soluzione acquosa in forma di una polvere bianca.

Allorquando si scalda in recipiente in cui l'aria non possa penetrare, comincia a fondersi al di sotto del rosso, indi svolge dell'azoto e lascia una mescolanza di cianuro potassico e di carburo di ferro. Se contiene dell'umidità svolge inoltre dell'azoto, dell'ammoniaca, dell'anidride carbonica e dell'acido cianidrico. Ma qualora si operi la calcinazione dopo avervi mescolata una quantità sufficiente di idrato o di carbonato di potassa, non solo può lo svolgimento dell'azoto, e tutto il cianogeno rimane nella massa saline in stato di cianuro o cianato di potassio, mentre si raccoglie al fondo il ferro in stato metallico. Ma se nella calcinazione l'aria interviene, in allora si produce del cianato di potassa e del peroxido di ferro. Si mesce allo stesso prodotto allorquando si mesce il ferrocianuro col peroxido di manganese, e si fa ardere la mescolanza delle due materie in contatto dell'aria.

Tanto in cristalli, quanto in soluzione, è lentamente decomposto dalla luce, che ne svolge acido cianidrico e fa deporre del sesquioxido di ferro e dell'azzurro di Prussia. La soluzione acquosa è pure decomposta lentamente allorchè si fa bollire in recipiente aperto, e ne acquista reazione alcalina.

Non soffre alterazione dall'ossigeno a temperatura comune, ma dall'ozono è intaccata immediatamente (come sarebbe in una bottiglia contenente del fosforo umido), e si converte in ferrocianuro di potassio. La reazione succede dalla periferia al centro. Mescolandola in contatto dell'aria umida l'ossigeno (come si dovrà) si separa del cianato di potassa, e il cianuro di ferro si converte in ossido. L'ossidazione del cianuro alcalino è provocata dall'ossido derivante dal cianuro di ferro, perchè il cianuro di potassio solo non è capace di ossidarsi.

Per l'azione della corrente voltaica quando è in soluzione acquosa soggiace ad una trasformazione analoga, in quanto che al polo positivo si raccoglie del ferro azzurro, mentre al negativo si trasporta parte del potassio che decompone l'acqua, rendendola alcalina e svolgendo dell'idrogeno.

Facendo passare una soluzione di cloro nella soluzione del detto sale, si ottengono nascentemente ferrocianuro di potassio e cloruro di potassio, il bromo agisce in maniera somigliante. L'iodio si scioglie rapidamente in una soluzione calda del ferrocianuro, e qualora si mescoli la proporzione dell'iodio, il liquido piglia un colore verde d'olivo. Se ne ha per tal modo il ferrocianuro di potassio con iodure potassico $Fe^{4}C^{12}N^{12},2KI$, il quale si depone per raffreddamento in una polvere cristallina di colore giallo d'oro e di non splendore setaceo (Preuss). Facendo bollire la soluzione dello iodio nel ferrocianuro si svolge dell'iodure di cianogeno in abbondanza.

Allorchè si mesce del peroxido di piombo in polvere finissima col ferrocianuro in soluzione, se ne ha lenta reazione a freddo, la quale cresce collo scaldamento e diviene compiuta a termine di alcune ore per ebollizione. Si producono del ferrocianuro di potassio, dell'idrocarbonato di piombo e del carbonato di potassa. Somigliante trasformazione succede, sebbene meno facilmente, col peroxido di manganese stemperatissimo, ma si può gevitare la reazione sullo aggiungere un acido forte e diluito. Il permanganato di potassa si trasforma in ferrocianuro, a cui si associa una piccola quantità di nitro, dacchè una certa proporzione del sale è ossidata più profondamente.

Coll'acido nitrico diluito si ha pure del ferricianuro quando si opera a caldo sul prussiato giallo, se non che oltre al ferricianuro s'ingenera del nitroferricianuro di potassio.

Se l'acido nitrico è concentratissimo, ne sprigiona azoto, cianogeno, anidride carbonica, biossido di azoto, e ne ingenera nitrato di ferro e nitrato di potassa. Qualora fosse di una concentrazione media, se ne avrebbe un liquido colorato, contenente del nitroferricianuro di potassio.

Fu osservato che, allorquando si scalda lievemente il ferricianuro di potassio coll'acido nitrico concentrato, si svolge del cianogeno gassoso, e se il calore non è troppo forte non appare nè acido cianidrico, nè acido nitroso. La materia è nera ed è completamente solubile nell'acqua. Se aggiungasi in allora della potassa in eccedenza, indi qualche goccia di solfuro di potassio, il liquido acquista una bella tinta rossa che si dilegua in poco tempo.

Gli acidi cloroso e ipocloroso agiscono come gli altri ossidanti, cioè ne formano del ferricianuro con sviluppo di cloro e d'ossido. L'acido cromico e i cromati solubili vi producono pure del ferricianuro (Schoenbein).

Scaldandolo coll'acido solforico concentrato svolge del ossido di carbonio, come già notammo in addietro, e nel principio della reazione il gas è quasi puro, dacchè contiene tutt'al più tracce d'acido formico ed una sostanza particolare che gli trasfonde un odore agliaceo. Seguitando a scaldare, l'ossido di carbonio cessa e si svolge dell'anidride solforosa, e rimane a residuo un allume di ferro $Fe^{2}SO^{4}, SO^{4}K^{2}$.

Coll'acido solforico diluito, e scaldando, si svolge acido cianidrico e si depone un sale bianco insolubile, il quale è un ferricianuro di potassio e di ferro. Se l'acido è diluitissimo si forma del acido ferricianidrico.

Fondendo il ferricianuro di potassio col solfo se ne ha del solfocianato potassico, che, a seconda della temperatura, rimane commisto con protocianuro di ferro, o con solfocianato dello stesso metallo, o con alcuni derivati del melione. Valendosi del selenio si conducono somiglianti se ne ha del selenocianato di potassio.

Facendolo bollire in soluzione acquosa col cianuro d'argento se ne ha un precipitato di un azzurro sporco, che è di cianuro ferroso alterato dall'ossigeno o dall'aria. Nel tempo medesimo il liquido si fa fortemente alcalino e contiene del cianuro doppio di argento e potassio.

Una reazione somigliante si produce col cloruro d'argento, quando si fa bollire nella soluzione del ferricianuro, se ne ingenera cianuro ferroso, cianuro doppio d'argento e di potassio e cloruro di potassio.

Col nitrato d'argento si ha in modo somigliante un precipitato di cianuro ferroso impuro, mentre rimangono nel liquido del doppio cianuro di potassio e d'argento e del nitro.

Coll'ossido di mercurio, sempre per bollitura, il ferricianuro di potassio si scompone lentamente, dando origine a cianuro di mercurio e carbonato di potassa, che rimangono in soluzione, e ad idrato ferrico che precipita. In questa reazione intervengono l'ossigeno e l'acido carbonico dell'aria, i quali concorrono l'uno a formare l'idrato ferrico, e l'altro il carbonato alcalino. Se la proporzione dell'ossido di mercurio non fosse bastevole per una decomposizione compiuta, il liquido in allora deporrebbe tavolette romboidi, di un giallo pallido, resultanti probabilmente da una combinazione di cianuro di mercurio con ferricianuro di potassio (Preuss).

Con due parti e mezzo di solfato di mercurio ed una parte di ferricianuro, bollendo in sei parti di acqua, si formano cianuro di mercurio, solfato di potassa e solfato ferrico, mentre precipita del mercurio ridotto, insieme con una tenue quantità di una polvere di colore bianco-verdognolo. Se facciasi bollire il ferricianuro con nitrato di mercurio al massimo, si forma un doppio sale $K^{3}HgCy^{6} + HgO$, cristallizzabile in lamine bianche e micacee (Desfosses). Facendo sciogliere l'ioduro di mercurio in una soluzione calda del ferricianuro si ottengono lamine cristalline di un doppio sale per raffreddamento.

Alcune goccie di sesquicloruro di ferro aggiunte ad una soluzione bollente del ferricianuro danno nascimento a ferricianuro di potassio, di modo che il liquido acquista la proprietà di precipitare in azzurro coi sali di protossido di ferro. Si forma egualmente una tenue quantità di ferricianuro allorquando il ferricianuro è fatto bollire con azzurro di Prussia in grande esuberanza.

Scaldando il ferricianuro con sale ammoniaco, tanto a secco quanto in soluzione, s'ingenera del cianuro d'ammonio che volatilizza, e rimangono fissi del cloruro di potassio e del cloruro di ferro (Dullos e Bineau).

Il ferro nel ferricianuro di potassio rimane talmente occultato, che nè gli alcali caustici, nè i solfuri alcalini sono capaci di svelarlo.

Il ferricianuro di potassio in soluzione acquosa produce coi sali di parecchi metalli terrosi e dei metalli pesanti, dei precipitati i quali sono di ferricianuro in cui il potassio fu scambiato dal metallo dell'altro sale. Comunemente parlando, il precipitato contiene una tenue quantità di ferricianuro alcalino che gli rimane aderente con forza, tanto da non poterlo togliere per via di lavacro. Tali precipitati giovano nei laboratorii per scoprire certi metalli nelle soluzioni, e quando si vuol produrre la reazione fa d'uopo evitare liquidi troppo acidi, perchè decompor-

rebbero il ferrocianuro di potassio, o liquidi alcalini, ad esempio gli ammoniacali, perchè impedirebbero la formazione del precipitato. E siccome è dal colore del precipitato che si trae argomento per riconoscere i varii metalli, così ne daremo la tabella:

Reazioni del ferrocianuro di potassio colle soluzioni metalliche.

Sali di alluminio precipitato bianco, ma solo dopo qualche tempo.
» d'antimonio, precipitato bianco.
» di bismuto precipitato bianco, insolubile nell'acido cloridrico.
» di cadmio precipitato bianco, solubile nell'acido cloridrico.
» di cromo non si fa precipitato.
» di cobalto precipitato verde-giallo, che passa al grigio dopo qualche tempo, ed è insolubile nell'acido cloridrico.
» di rame (al massimo) precipitato rosso-bruno, insolubile nell'acido cloridrico.
» d'oro coloraziono verde di smeraldo senza precipitato.
» di ferro (ferroso), precipitato bianco, che passa al azzurro in contatto dell'aria, ed è insolubile nell'acido cloridrico.
» di ferro (ferrico) precipitato azzurro insolubile nell'acido cloridrico.
» di piombo precipitato bianco.
» di magnesio precipitato bianco nelle soluzioni concentrate.
» di manganese precipitato bianco solubile nell'acido cloridrico.
» di mercurio (mercuroso): precipitato bianco gelatinoso.
» di mercurio (mercurico) precipitato bianco, che si fa azzurro col tempo, formandosi dell'azzurro di Prussia.
» di molibdeno precipitato bruno.
» di nicelo precipitato bianco con cadenza al verdiccio, insolubile nell'acido cloridrico.
» di argento precipitato bianco.
» di stagno (stannoso) precipitato bianco gelatinoso.
» di stagno (stannico) precipitato della detta apparenza.
» di uranio (uranoso): precipitato bruno chiaro.
» di uranio (uranico) precipitato rosso-bruno.
» di zinco precipitato bianco gelatinoso, insolubile nell'acido cloridrico.

Per determinare in un prussiato giallo del commercio le proporzioni diverse del sale puro che vi siano contenute, si hanno varii processi, i quali furono esposti in luogo più opportuno, dove cioè si trattò della preparazione industriale e delle applicazioni che si fanno col sale nominato (vedi CIANURI E PRUSSIATI [FABBRICAZIONE DEI], *chim. tecn.*).

Ferrocianuro di sodio, $(\overset{\prime\prime}{Fe}Cy^6)^{iv}Na^4 + 12H^2O$. — Si prepara comunemente con aggiungere della soda caustica all'azzurro di Prussia stemperato in acqua, finchè il colore azzurro sia mutato al bruno. Si feltra e si fa cristallizzare. Si può anche avere di assoluta purezza, saturando la soda coll'acido ferrocianidrico, ed è un processo preferibile al precedente, dacchè nell'azzurro di Prussia si suol contenere un poco di potassa, la quale renderebbe impuro il prodotto.

È di un colore giallo chiaro, efflorescente nell'aria calda, in prismi romboidali obliqui, insolubile nell'alcole e solubile in quattro parti e mezzo d'acqua a temperatura comune. I cristalli appartengono al sistema monoclinico.

Fu proposto di valersene nell'industria in cambio del ferrocianuro di potassio, perchè la soda è meno cara che non è la potassa, e perchè ha un equivalente meno elevato. Tuttavolta, a renderlo poco accettabile, si tenne ch'esso contiene acqua di cristallizzazione in copia maggiore che non ma nel prussiato di potassa, di modo che il trasporto viene a troppo alto prezzo. È un inconveniente al quale potrebbesi ovviare spedendo il sale sfiorito, od anche deacquificato maggiormente col mezzo del calore.

Ferrocianuro di potassio e di sodio,

$$(\overset{\prime\prime}{Fe}Cy^6)^{iv}, K^2Na + 3H^2O.$$

Si prepara con una mescolanza di ferricianuro di potassio e di glucoso che si trattano colla soda caustica, ovvero facendo bollire una soluzione del sale ammoniacale corrispondente $(FeCy^6, AzH^4, K^2)$ colla soda, od anche facendo passare una corrente d'acido solfidrico in una soluzione di ferricianuro di potassio, con a aggiunge della soda in eccedenza. A purificarlo si fa sciogliere nell'acqua, si precipita coll'alcole e si fa cristallizzare di nuovo.

Possiede forma cristallina uguale a quella del ferrocianuro di potassio, e i cristalli sono di uno splendore vitreo. Scaldandolo non perde l'acqua di cristallizzazione che a 200°. Si scioglie facilmente nell'acqua ed è insolubile nell'alcole, trattandolo col cloro si trasforma in ferricianuro sodicopotassico

$(\overset{\prime\prime}{Fe}Cy^{vi})^{iii}K^3Na^3$ (Reindel).

Ferrocianuro d'ammonio, $FeCy^6(AzH^4)^4 + 3H^2O$. — Si può preparare saturando coll'ammoniaca l'acido ferrocianidrico, ovvero decomponendo l'azzurro di Prussia per digestione con ammoniaca caustica in eccedenza, nel quale processo la soluzione talvolta depone dei cristalli di color verde e tal altra volta non vuole cristallizzare, per le impurità che erano contenute nell'azzurro di Prussia. Ma allorquando si ab-

bano sostanze pure, evaporando la soluzione, il sale si depone a poco a poco in cristalli splendenti di un giallo pallido, isomorfi con quelli del ferrocianuro di potassio.

Berzelius preferiva di preparare il ferrocianuro di piombo per doppia decomposizione, e poi decomporlo col mezzo del carbonato di ammoniaca. Se vuole purificare dopo la prima cristallizzazione, si ridisciolga nell'acqua, si filtra e si precipita coll'alcool. Fa d'uopo evitare l'evaporazione al calore e in contatto dell'aria, perchè in allora si scende in cianidrato d'ammoniaca che volatilizza, ed in cianuro di ferro che si depone e va convertendosi via via in azzurro di Prussia, assorbendo l'ossigeno atmosferico. Quando è cristallizzato non si altera per un certo tempo all'aria; ma tenendolo lungamente in istato secco, o scaldandolo a 40°, soggiace a quella decomposizione che dicemmo succedere allorchè si svapora all'aria. Nel vuoto si mantiene inalterato.

Scaldandolo in apparecchio distillatorio, forniscono del cianuro ammonico, e del cianuro ferroso, che successivamente si decompone in azoto e carburo di ferro.

Ferrocianuro d'ammonio e cloruro ammonico, $FeCy^6(AzH^4)^2,4AzH^4Cl+3H^2O$. — Il ferrocianuro d'ammonio e il cloruro d'ammonio si combinano tra loro, dando origine ad un sale doppio, che si ottiene facendo cristallizzare insieme una mescolanza dei due sali. Si può anche preparare sciogliendo una parte di ferrocianuro di potassio ed una di sale ammoniaco in sei parti d'acqua, il doppio sale cristallizza per raffreddamento.

È in grossi cristalli gialli, regolari, trasparenti, la cui forma fondamentale è un romboedro acuto, e che molte volte assumono forme secondarie derivate. È inalterabile all'aria e solubilissimo nell'acqua, e la soluzione acquosa fatta bollire si scompone depositando del cianuro di ferro. Perchè cristallizzi fa d'uopo che il sale ammoniaco sia in esuberanza.

Ferrocianuro d'ammonio e bromuro d'ammonio. — Ha la formola del precedente, tranne che contiene il bromuro in cambio del cloruro e si prepara nel modo medesimo.

Cristallizza in romboedri acuti, inalterabili all'aria e solubilissimi nell'acqua.

Ferrocianuro d'ammonio e di potassio,

$$FeCy^6,K^2AzH^4$$

Si prepara col ferricianuro di potassio, l'ammoniaca ed un agente riduttore, come sarebbe lo zucchero d'uva e lo zucchero di latte. Si versa l'ammoniaca sopra una mescolanza di venti parti di ferricianuro e una parte dello zucchero, si chiude il recipiente con accuratezza e si va dibattendo di frequente per alcuni giorni, quando il colore ha mutato al giallo puro, si aggiunge dell'alcool, si precipita, si raccoglie, si fa cristallizzare nell'acqua non potendosi nel liquido di prima, perchè l'agente riduttore lo decomporrebbe. È in forma di cristalli prismatici di color giallo, isomorfi con quelli del prussiato di potassa. Si scioglie facilmente nell'acqua fredda e meglio ancora nella calda, e colle soluzioni metalliche forma i medesimi precipitati a cui dà origine il ferrocianuro di potassio. Scaldandolo da solo, svolge dell'acido cianidrico e del cianidrato d'ammoniaca. Scaldandolo con alcali fisso, sprigiona l'ammoniaca e dà nascimento a prussiato giallo se è colla potassa, a ferrocianuro potassicosodico se è colla soda.

Reindel descrisse un altro ferrocianuro ammonico potassico, che preparò facendo agire il solfato d'ammoniaca col ferrocianuro barticopotassico, ed anche l'ammoniaca col ferrocianuro di potassio e di ferro, che si ha come residuo nella preparazione dell'acido cianidrico col prussiato giallo di potassa e l'acido solforico diluito. La sua formola è $FeCy^6,K^2(AzH^4)^2$.

Ferrocianuro di rubidio, $(FeCy^6)^2Rb^4+2H^2O$. — Si prepara saturando col carbonato di rubidio l'acido ferrocianidrico. È solubile in un terzo del suo peso d'acqua, ed è isomorfo col ferrocianuro di potassio.

Ferrocianuro di bario, $FeCy^6,Ba^2+6H^2O$. — Si prepara saturando coll'idrato o col carbonato di barita l'acido ferrocianidrico, ovvero decomponendo l'azzurro di Prussia colla acqua di barita a bollitura, filtrando a caldo e ponendo a cristallizzare il liquido, oppure facendo agire al calore dell'ebollizione una parte di prussiato giallo con due parti di cloruro di bario e ridisciogliendo a bollitura la polvere cristallina che si depone per raffreddamento col cloruro di bario. Qualora si adoperasse una proporzione minore di cloruro di bario, si otterrebbe un doppio cianuro di bario e potassio.

Si trovò modo di ottenerlo anche per via industriale, come fu indicato da Margueritte e Sourdeval, ma di esso si dirà altrove (vedi CIANURI e PRUSSIATI [FABBRICAZIONE DEI], chim. ferr.).

Cristallizza in prismi rettangolari, obliqui o piatti, appartenenti al sistema monoclinico. È di colore giallo, non efflorescente, inalterabile all'aria, solubile in 584 parti di acqua fredda ed in 116 d'acqua bollente. Scaldandolo a 40° perde $^{11}/_{12}$ dell'acqua di cristallizzazione e diviene bianco ed opaco, l'ultimo dodicesimo non lo svolge che allorquando incomincia a decomporsi. Al calor rosso svolge azoto, lasciando un miscuglio di carburo di ferro e di carburo di bario, ma se l'aria interviene, il residuo è di sesquiossido di ferro e di carbonato di barita. Facendovi passare attraverso una corrente di cloro, la soluzione si intorbida, passa al giallo-verde, deposita una polvere dello stesso colore, che dimostra bruna

al rosso scuro. Facendo a evaporare la soluzione in vuoto, formando una polvere bianco-azzurrognola, senza fornire dei cristalli.

Ferrocianuro di bario e di potassio,

$$FeCy^6,K^2Ba+3H^2O$$

Si forma mescolando soluzioni bollenti e concentrate di due parti di prussiato di potassa ed una parte di cloruro di bario, il liquido nel raffreddare lo depone in piccoli romboedri di un giallo pallido, solubili in 28 parti di acqua fredda e 9,5 di acqua bollente. Stando a Wyrouboff, nel cristallizzare porterebbe con sè 5 atomi d'acqua.

Trattandolo con un agente ossidante e separato con bicromato di potassa, produce del solfato di baryta e del ferrocianuro di potassio. Mescolandolo con qualche solfato solubile, precipita del solfato di baryta e formare un ferrocianuro doppio contenente in cambio del baryo il metallo del solfato.

Ferrocianuro di stronzio, $FeCy^6,Sr^2+15H^2O$ — Si prepara saturando l'acido ferrocianidrico col carbonato di stronzio e evaporando la soluzione. La allora cristallizza in cristalli non ben definiti, ma quando si voglia che siano e molto grossi e molto precisi, fa d'uopo farlo deporre da una soluzione che si fa raffreddare tra 10 ed 8°. È in prismi romboedri e obliqui, di un colore giallo pallido, solubili in due parti d'acqua fredda e in meno di una parte d'acqua bollente. Posto all'aria sfiorisce, perdendo otto molecole d'acqua; a 100° ne svolge altre sei molecole, di modo che non ne contiene in allora che una sola.

È noto un altro ferrocianuro di stronzio, contenente sole otto molecole d'acqua, e che si prepara facendo cristallizzare il sale precedente in una soluzione concentrata di ferrocianuro di kalio nel vuoto, e a temperatura di 20 a 25°. La sua forma cristallina appartiene al prismi doppamente obliquo.

Ferrocianuro di stronzio e di potassio,

$$(FeCy^6)^2K^2Sr+6H^2O.$$

Wyrouboff l'ottiene decomponendo l'azzurro di Prussia del commercio coll'idrato di stronzio e mescolando la soluzione col ferrocianuro di potassio. È solubilissimo nell'acqua fredda, meno nella calda, poco nell'alcole. La sua forma cristallina appartiene al prisma obliquo, e le facce dei cristalli sogliono essere curve.

Ferrocianuro di calcio, $FeCy^6,Ca^2+12H^2O$ — Si prepara a bollendo l'azzurro di Prussia col latte di calce, che non sia in eccedenza, filtrando e lasciando evaporare a scoppo, ovvero saturando l'acido ferrocianidrico col carbonato di calce. Quando la soluzione è concentrata, ma non troppo densa, e posta in luogo caldo, fornisce dei grossi cristalli di un giallo pallido, aventi la forma di prismi romboidali doppamente obliqui, i quali posti all'aria a 40° sfioriscono, perdendo 39,61 per 100 d'acqua e conservando la loro forma, di guisa che, come il sale baritico corrispondente, ritiene una molecola di acqua per due del sale.

Ha sapore amaro spiacevole, è molto solubile nell'acqua ed insolubile nell'alcole, la sua solubilità nell'acqua corrisponde ad una parte del sale per 0,8 parti d'acqua. Quando si fa bollire o digerire l'azzurro di Prussia colla calce in quantità soverchia, pigliano nascimento dei composti basici, come non ferrocianuri di calcio.

Ferrocianuro di potassio e di calcio,

$$FeCy^6K^2Ca+3H^2O.$$

Precipita da una soluzione concentrata di un sale di calcio, allorquando vi si aggiunge del prussiato di potassa, la combinazione si forma con molta lentezza.

È una polvere cristallina di un bianco gallognolo, solubile in 795 parti d'acqua a 15°, ed in 144,7 di acqua a 100°. Scaldandolo si comporta come il ferrocianuro di potassio solo. Quando è ben secco ed è posto nel fuoco o toccato in un punto con un corpo ardente, s'accende e continua a bruciare come farebbe l'esca finchè siano trasformati in cianuri i due cianuri di potassio e di calcio; il ferro rimane in istato d'ossido. Si ha una reazione curiosa di questo doppio cianuro, imperocchè, allorquando lo disciolto nell'alcole, forma un liquido che diventa rosso esponendolo ai raggi del sole, e ritorna incolore nella oscurità. La soluzione deve possedere reazione alcalina, e l'aria non ha influenza nell'apparizione del fenomeno, poichè succede eziandio in recipienti perfettamente sigillati. Scaldandolo a 50° scompare il colorimento acquistato al sole, lasciando raffreddare ed esponendolo di nuovo alla luce diretta, il colorimento riappare. Esponendolo al sole cristallizza colorito di rosso, purchè la temperatura non oltrepassi i 45°. Acciò il fenomeno avvenga è necessario che il liquido possegga reazione alcalina. Taluno suppone che probabilmente vi contribuisca il concorso di ferrocianuro non trasformato. È ignota la ragione di questi curiosi effetti (Campbell) (1).

Il ferrocianuro di calcio quando fu sciolto nell'acqua bollente è giallo, e non si depone per raffreddamento, a termine di qualche tempo diviene verdognolo, ed in allora è precipitato dal oxalato d'ammoniaca, che in precedenza non lo intorbidava.

Ferrocianuro di calcio e di sodio, $FeCy^6,Na^2Ca$.

(1) Avendo cercato di riprodurre i fenomeni osservati dal Campbell, non ci riuscimmo, sebbene cercassimo di seguire le prescrizioni indicate dal medesimo.

— Wyrouboff lo preparò mescolando i due sali ad equivalenti eguali. Dapprima si depone del ferrocianuro di sodio, poscia del ferrocianuro doppio in cristallini appartenenti al prisma quadrato, e in ultimo del ferrocianuro di calcio. È il solo ferrocianuro calcico fra tutti i conosciuti.

Ferrocianuro di calcio e di stronzio,

$$\overset{\prime\prime}{FeCy^6}Ca\overset{\prime\prime}{Sr}+10H^2O.$$

Fu pure ottenuto da Wyrouboff, facendo cristallizzare insieme i due sali nel vuoto e al di sopra dell'acido solforico. È in prismi doppiamente obliqui, solubili in due parti d'acqua, efflorescenti all'aria e che perdono tutta l'acqua a 100°.

Ferrocianuro di litio, $\overset{\prime\prime}{FeCy^6}Li^4+9H^2O$. — Si prepara coll'acido ferrocianidrico e il carbonato di litio, ovvero coll'azzurro di Prussia del commercio e la litina caustica: cristallizza con molta difficoltà, per la forma sembra appartenere al prisma obliquo, è deliquescentissimo.

Ferrocianuro di litio e di potassio,

$$\overset{\prime\prime}{FeCy^6},K^2Li^2+6H^2O.$$

Si ottiene mescolando le soluzioni dei due ferrocianuri. Si scioglie nel proprio peso d'acqua all'incirca ed è in cristalli che appartengono al prisma obliquo (Wyrouboff).

Ferrocianuro di magnesio, $FeCy^6,\overset{\prime\prime}{Mg^2}+12H^2O$. — Si satura l'acido ferrocianidrico col carbonato di magnesia, si filtra e si scompone, oppure si fa bollire l'azzurro di Prussia colla magnesia e l'acqua.

È in aghetti uniti a stella, di un giallo pallido, inalterabili all'aria. Calcinandoli si decompongono, e il residuo conserva l'apparenza cristallina di prima.

Ferrocianuro di magnesio e di potassio,

$$\overset{\prime\prime}{FeCy^6},K^2\overset{\prime\prime}{Mg}.$$

Precipita mescolando una soluzione concentrata di ferrocianuro di potassio con un'altra di sale di magnesio. Il precipitato è bianco e granuloso, si depone a poco a poco, disseccato è in forma di una polvere leggiera, solubile in 1575 parti d'acqua a 15° ed in 238 parti a 100°. Sciolto nell'acqua bollente è giallo, non s'intorbida nel raffreddare, e si fa verde per l'azione ossidante dell'aria.

Ferrocianuro di magnesio e di ammonio. — Si prepara aggiungendo del ferrocianuro di potassio e di calcio ad un sale di magnesia contenente sale ammoniaco ed ammoniaca libera. Si scalda il liquido ed abbandona, e il doppio sale si depone in forma di una polvere bianca ed impura, non decomponibile a 100°.

Ferrocianuro di talio, $\overset{\prime\prime}{FeCy^6},Tl^2+2H^2O$. — Si versa una soluzione concentrata di ferrocianuro di potassio in una soluzione concentrata di carbonato di talio, e il doppio sale precipita in cristallini gialli, solubili in un eccesso di prussiato di potassa. Per la forma cristallina appartiene al prisma doppiamente obliquo (Lamy).

Ferrocianuro di alluminio. — Per ottenerlo si satura coll'alumina una soluzione di acido ferrocianidrico. È incristallizzabile e si decompone allorchè si mette a svaporare.

Tessier, aggiungendo del ferrocianuro di potassio al solfato di alumina, ottenne un precipitato in forma di una massa bianca, contenente 14.87 per 100 di alluminio e 22.36 di ferro. Può essere rappresentato da la formola

$(Al^2Cy^{6,5},3Fe^2Cy^6)$, ovvero $(Al^2)^4Fe^3Cy^{18}$,

formola la quale corrisponde a quella dell'azzurro di Prussia Fe^7Cy^{18}, in cui Al^4 sostituiscono Fe^4.

Ferrocianuro di cerio. — È un precipitato bianco, la cui composizione è ignota.

Ferrocianuro di zinco, $FeCy^6\overset{\prime\prime}{Zn^2}+3H^2O$. — Precipita in forma di una polvere bianca allorquando si versa una soluzione di ferrocianuro di potassio in altra di un sale di zinco. Jones insegnò anche a prepararlo colla digestione, a blando calore, nell'acido cloridrico di una mescolanza di zinco metallico e di azzurro di Prussia polverizzato; si svolge dell'idrogeno, il liquido si scolora a poco a poco, ed a capo di alcuni giorni la reazione è a termine. Se nello zinco vi ha del piombo, questo si depone in istato metallico.

Ferrocianuro di zinco e di zincodiammonio. — È un composto che ha la formola

$$(FeCy^6,(Az^2H^6Zn)^{\prime\prime},Zn+2H^2O$$

Si forma mescolando una soluzione diluita di sale di zinco saturato di ammoniaca con una soluzione di prussiato giallo di potassa. A termine di alcuni istanti il sale si depone nella forma di un precipitato cristallino.

Ferrocianuri di ferro. — Se ne conoscono parecchi: il *ferrocianuro ferrico* che è l'*azzurro di Prussia*, il *ferrocianuro di ferroso e di ferroso-ammonio*, ed altri nei quali vi è il ferro sostituito in diatomico che è proprio del radicale cianurato.

Ferrocianuro ferrico ed azzurro di Prussia,

$$Fe^7Cy^{18}+18H^2O=(FeCy^6)[\overset{\prime\prime\prime}{Fe^2}]^2+18H^2O.$$ — Fu scoperto per caso nel 1704 a Berlino da Diesbach, fabbricante di colori, e da Dippel, farmacista: Woodwart, della Società Reale di Londra, ne descrisse per la prima volta nel 1724 il processo di preparazione.

Per averlo in istato puro si precipita l'acido ferrocianidrico con un sale ferrico; si prepara anche aggiungendo del ferrocianuro di sodio, e di baria, e

di potassio ed un sale ferrico, adoperando quest'ultimo in eccedenza. Il precipitato porta con sè del prussiato alcalino, che può essere separato facendolo digerire nel sale ferrico accennato e indi lavando. Qualora, per l'opposto, vi fosse troppo di ferrocianuro potassico, una parte di esso rimarrebbe aderente al precipitato, nè si potrebbe togliere per replicate lavature.

Si prepara eziandio mescendo del cianuro di potassio con un sale ferroso ferrico, in cui importa che prevalga il sale ferrico, dacchè non resta alterazione, mentre, se prevalesse il ferroso, il precipitato non avrebbe la composizione propria dell'azzurro di Prussia e si accosterebbe piuttosto all'azzurro di Turnebull.

Si può ottenere coll'acido cianidrico, la potassa e un sale ferroso ferrico, aggiungendo poca dell'acido cloridrico in abbondanza, ovvero stemperando dell'idrato ferroso ferrico precipitato di recente nell'acido cianidrico, oppure col cianuro ferroso ed un sale ferrico, o infine coll'acqua di cloro od altri agenti ossidanti (potendo bastare l'ossigeno atmosferico) sul cianuro ferroso o sull'acido ferrocianidrico.

A prepararlo per uso di laboratorio si preferisce il processo seguente: si sciolgono 6 parti di solfato di ferro in 15 parti d'acqua e 6 parti di ferrocianuro di potassio in altre 15 parti d'acqua; si mescola, vi si sopraversa, agitando di continuo, una parte d'acido solforico concentrato e 24 parti d'acido cloridrico fumante. A intervalli di alcune ore vi si affonde a poco per volta una soluzione chiara di ipocloruro di calce, si lascia deporre e raccogliere al fondo il precipitato, indi si lava e si secca. Così ottenuto, nel contenere sempre tenui quantità di potassa, onde ad averlo puro meglio si preferisce di mescolare del cloruro ferrico coll'acido ferrocianidrico.

Qual sia la maniera di ottenerlo industrialmente, fu detto all'art. CIANURI E PRUSSIATI (FABBRICAZIONE DEGLI), *cianur.* tecn.

In stato secco è in masse di un azzurro cupo, che fregate o rotte mostrano quel riflesso rosso di rame che anche è dell'indaco. Scaldandole non cede l'acqua combinata se non decomponendosi in parte, con isviluppamento d'acido cianidrico e formazione di sesquiossido di ferro. A temperatura convenevole arde con difficoltà in contatto dell'aria, spandendo un odore sgradevole e nell'altro lasciando a residuo che del ferro ossidato.

È insolubile nell'acqua, nell'alcole, nell'etere, negli alcali e negli acidi minerali diluiti, dai quali non è decomposto. Si scioglie in volumi nel tartrato di ammoniaca e in azzurro nell'acido oxalico.

Quando si stemperi nell'acido solforico concentrato e freddo si trasforma in una materia bianca e pulverea, senza che si sviluppi dell'acido cianidrico, e che si formi del solfato di ferro. L'aggiunta di acido solforico in eccesso con discioglie la materia bianca, la quale, stesa sopra mattone poroso e posta a seccare nel vuoto, rimane coll'aspetto di una polvere amorfa, detta *solfato di azzurro di Prussia*, che l'acqua decompone immediatamente in azzurro ed in acido solforico diluito. La detta materia bianca è preparata di fresco riprende il colore di prima bagnandola con acqua, con alcole o con etere, e anche senza l'intervento dell'aria.

Quando si adoperi l'acido solforico a caldo, l'azzurro di Prussia è decomposto con ossidazione, l'acido nitrico concentrato fa il medesimo. L'acido cloridrico concentrato lo scompone a poco a poco, gli va sottraendo del ferro, e rimanendo l'acido più volte, si riesce a ottenerlo intanto in cloruro ferrico ed in acido ferrocianidrico.

Coll'acido solfidrico in soluzione acquosa è pure decomposto, ne si-rcono del cianuro ferroso, dell'acido ferrocianidrico e del solfo libero che si depone. L'acqua di cloro lo converte in un bel verde, e nel liquido si scioglie del cloruro ferrico col cloro in eccedenza. La materia verde mantiene il colore anche dopo che fu spremuta dall'acqua madre, ma lavandola ritorna all'azzurro. Quando si spremuta prima di sottoporla ai lavacri, si mantiene verde più lungo tempo, tuttavolta nel seccare e per l'azione del calore ripiglia l'azzurro. Soggiace allo stesso mutamento di colore quando si tratta col protocloruro di stagno o con quello di ferro.

Trattato colla potassa caustica depone dell'idrato ferrico e ingenera del ferrocianuro di potassio; col carbonato del detto alcali si riesce al medesimo effetto, ma più lentamente. La soda e il suo carbonato fanno altrettanto. La magnesia lo decompone specialmente nella bollitura, e la calce, pure per bollimento, ne ingenera un composto bianco di un colore giallo chiaro. L'ammoniaca dapprima si combina coll'azzurro di Prussia, ma poscia lo decompone, formando un prodotto basico, somigliante a quello che fa la calce, se non che è di colore grigio-bruno; trattando con un acido il composto ingenerato dalla calce e dall'ammoniaca si ha la ricomposizione dell'azzurro primitivo.

L'ossido di mercurio bollito coll'azzurro di Prussia dà nascimento a cianuro di mercurio e ad ossido ferroso-ferrico.

Il ferro e lo stagno in fili o in limature, digeriti coll'azzurro di Prussia polverizzato e stemperato nell'acqua, gli tolgono del cianogeno e lo convertono in cianuro ferroso bianco, uguale effetto si ha col protocloruro di rame.

Quando si fa bollire col permalfuro di potassio la soluzione, dà origine a solfocianuro potassico, come fu osservato da Porrett, con formazione probabile di solfuro di ferro secondo l'equazione:

$$Fe^2Cy^{12} + 9K^2S^4 \quad 18K_2S + Fe^2S^3$$

azzurro di Prussia — ferrocianuro di potassio — solfoferrato potassico — solfato di ferro

Azzurro di Prussia solubile, $(Fe^2Cy^{12} \cdot 4 \begin{matrix} Fe^2 \\ K^2 \end{matrix})$ — Tale è almeno la formola attribuita da Berzelius a questo composto. Si prepara trattando una soluzione di cloruro ferrico con altra di ferrocianuro di potassio in eccedenza, e meglio ancora, per averlo in maggior grado di solubilità, sciogliendo una molecola di ferrocianuro di potassio, e sopravvertendolo in una soluzione d'ossido ferrico contenente una molecola e più d'ossido oltre quello che gli appartiene (Wagner). Si ha un precipitato azzurro cupo, insolubile nell'acqua contenente i sali della reazione, e che versato su feltro e lavato comincia a disciogliersi, allorquando si lavera contiene ancora una tenue quantità dei sali. Separato per spremitura, che vuol essere fatta a poco a poco, dal liquido sopraposto, indi sciolto nell'acqua distillata, vi si discioglie e forma un liquido di un colore sufficientemente intenso perchè si possa adoperare come inchiostro azzurro. Analizzandolo fu riconosciuto che mancava costantemente del potassio, onde Berzelius e Robiquet lo considerarono siccome risultante da una combinazione di azzurro di Prussia col ferrocianuro di potassio. Berzelius per lo contrario ne stabilì la formola probabile in quella che abbiamo data di sopra, argomentandolo da ciò, che siccome il ferrocianuro di potassio impedisce all'azzurro di Prussia di disciogliersi, perciò sembra poco probabile che l'azzurro solubile consti di quello di Prussia, a cui il ferrocianuro trasfonda la solubilità.

Allorquando si pone a temperare ad arte la soluzione dell'azzurro solubile, si ha formazione di prussiato giallo, precipitato di azzurro di Prussia, ed il liquido si fa verde. Ripigliando la materia con acqua, filtrando e nel filtrato versando tanto di alcole, quanto basti a ripercuotare il solo azzurro, rimane disciolto il ferrocianuro di potassio. Lavando in allora con alcole l'azzurro che fu precipitato, e trattandolo con acqua, vi si discioglie per intero, ma con mutata composizione, cioè con meno di ferrocianuro di potassio.

F. Selmi pubblicò, non sono, alcune osservazioni sulla solubilità del detto composto, e ne dedusse che veramente non si trova diffuso nel solvente in quella stessa maniera con cui ci stanno i corpi cristallizzabili, per esempio, il cloruro di sodio, il nitro, il solfato di potassa, ecc. Egli lo desume da ciò, che allorquando si prenda una data quantità dell'azzurro in istato umido ancora, per la sua pronta incorporazione nel liquido, vi si diffonde immediatamente senza che avvenga impregnamento di calorico, senza pure da ciò che, avendo in soluzione concentrata, ed aggiuntovi un liquido minore di sale, tutto si deposita in maniera senza che si manifesti mutamento di temperatura. Oltre a ciò le dimostra dalla facilità colla quale si depone dal liquido per l'introduzione di tenue quantità di sali diversi non atti ad agire con esso per doppia decomposizione. Chiamò *pseudosoluzione* questo modo di essere dell'azzurro di Prussia nel solvente, supponendo che vi si trovi largamente diffuso, piuttosto che realmente disciolto, quantunque il microscopio non svelti che vi appariscano sparse in membranette o fiocchi sottilissimi, come, per esempio, succede della porpora di Cassio nell'ammoniaca, conforme una osservazione di Mitscherlich (vedi in questa Opera, vol. III, p. 925).

Altri azzurri solubili — F. Selmi, volendo preparare l'azzurro solubile col metodo di Wagner, vide come si lascia troppo potassa d'ossido, per cui il prodotto diventa costoso, oltre a che torna difficile di liberarlo da tutto l'ossido, e vi si riesce a molta pena con lavacri replicati lungamente.

In cambio dell'ossido di ferro indicato comandasi valso del perclorato di ferro in soluzione acquosa, atta a sciogliere e lo stesso intento, come pure preparò azzurri solubili: 1° facendo digerire l'azzurro di Turnebull, sciolto ancora tanto nel ferrocianuro e prussiato giallo di potassa, quanto nel ferricianuro e prussiato rosso; 2° operando coll'azzurro di Prussia puro sciolto tanto nel prussiato giallo, quanto in un misto dei due prussiati giallo e rosso; 3° versando soluzione di solfato ferroso in altra di prussiato rosso, in modo che il prussiato rosso rimanesse in sovrabbondanza; 4° aggiungendo percloruro di ferro sciolto in un misto dei due prussiati rosso e giallo.

In tutti i casi menzionati si formò un bel precipitato azzurro, solubile nell'acqua, e di maggiore solubilità quando si era procedutto, nella reazione, col prussiato rosso.

Per lavare questi azzurri, giovò l'acqua lievemente macchiata coll'acido nitrico puro, finchè il lavacro uscisse privo di prussiato (giallo o rosso), e poscia coll'alcole di 84 cent., finchè non mostrasse più reazione acida. Si conosce che il lavacro fu perfetto da ciò, che versando in soluzione acquosa dell'azzurro solubile in compendio di vetro, e sopraponendovi un cannello chiuso pieno d'acqua, pel caso in cui il lavacro non fu perfetto, avviene diffusione di prussiato di potassa a cui vengono quelli d'azzurro solubile, mentre nel caso opposto non succede diffusione in maniera apparente.

Ferrocianuro ferroso e di ferrosammonio,

$$(FeCy^2 \cdot 4 \begin{matrix} (Fe^2 \\ (Az^2H^8 \end{matrix} \begin{matrix} Fe^2)^{\cdot} \\ Fe^2)^{\cdot} \end{matrix} + 9H^2O.$$

Composto che fu preparato da Mosthera facendo agire l'ammoniaca sull'azzurro di Prussia. L'ammoniaca dapprima si combina coll'azzurro, indi lo di-

compone ingenerando un prodotto basico di un colore grigio bruno, d'onde gli acidi riproducono l'azzurro di Prussia; come fine della reazione se ne ha del sesquiossido di ferro e del ferrocianuro d'ammonio.

Circa al composto di cui si tratta, Mouthiers insegnò a prepararlo come segue: si prenda una soluzione di protocloruro di ferro puro, e si tratti con ammoniaca in eccesso, si versi il prodotto sopra un feltro collocato entro un imbuto, il quale è immerso pel collo in una soluzione calda di ferrocianuro di potassio. Nell'atto in cui il liquido che attraversa il feltro si mesce col ferrocianuro, si forma un precipitato perfettamente bianco il quale passa all'azzurro in contatto dell'aria, poichè dallo stato di cianuro di ferrosoammonio (che è il composto bianco) si converte, per opera dell'ossigeno atmosferico, in ferrocianuro ferrico e di ferricoammonio ed in idrato di sesquiossido di ferro. Si fa digerire il composto azzurro con soluzione acquosa di tartarato d'ammoniaca, a temperatura di 60 ad 80°, e per alcune ore: il tartarato scioglie l'idrato ferrico: si lava con acqua distillata.

È una polvere azzurra con pendenza al viola. Scaldandolo comincia a svolgere acido cianidrico a 100° e conserva il colore azzurro fino a 160°, svolgendo in allora dell'ammoniaca. È più stabile dell'azzurro di Prussia, tanto che l'ammoniaca non lo intacca nè a caldo nè a freddo.

Può essere considerato come un azzurro di Prussia nel quale uno dei due gruppi $(Fe^2)^{vi}$ venga sostituito dal ferricoammonio esatomico, siccome appare dal confronto delle due formole:

$$\underbrace{(FeCy^6)^3\left\{\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\(Fe^2)^{vi}\end{matrix}\right.}_{\text{azzurro di Prussia}} \qquad \underbrace{(FeCy^6)^3\left\{\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\(Az^6H^{18}\,Fe^2)^{vi}\end{matrix}\right.}_{\text{ferrocianuro ferrico e di ferricoammonio.}}$$

Ferrocianuro di ferrico e di potassio,

$$(FeCy^6)^3\left\{\begin{matrix}(Fe^2)^{vi}\\K^6\end{matrix}\right. + 4H^2O.$$

È un composto azzurro che si produce allorquando si fanno agire dei corpi ossidanti sul residuo della reazione tra l'acido solforico diluito e il ferrocianuro di potassio, o ferrocianuro di ferroso e di potassio.

Williamson, che ne fu lo scopritore, insegnò a prepararlo con aggiungere al detto residuo un liquido acido formato di un volume di acido nitrico concentrato e di 20 volumi di acqua. A temperatura comune non succede reazione, ma scaldandolo comincia a svolgersi del biossido d'azoto, e se allora si toglie dal fuoco, perchè la reazione seguita senz'altro. Per assicurarsi che l'operazione arrivasse al termine voluto, se ne assaggia una piccola quantità colla potassa caustica la quale non deve produrvi precipitato di idrato ferroso. Se ne ha un corpo azzurro violaceo insolubile ed amorfo, e l'acqua madre contiene del nitro e non del ferro. Si getta su feltro, si lava e si secca, e quando è secco non palesa il riflesso del rame per via di confricazione. Gli alcali lo trasformano in ferrocianuro ed in idrato ferrico. Scaldato col ferrocianuro di potassio, ritorna in istato di ferrocianuro di ferroso e di potassio e trasforma in ferricianuro il ferrocianuro di potassio:

$$\underbrace{(FeCy^6)^3\,\overset{vi}{Fe^2})K^6}_{\text{ferrocianuro ferrico potassico}} + \underbrace{2(FeCy^6,K^4)}_{\text{ferrocianuro potassico}} = \underbrace{Fe^2Cy^{12},K^6}_{\text{ferricianuro potassico}} + \underbrace{2(FeCy^6,K^2Fe'')}_{\text{ferrocianuro ferroso-potassico.}}$$

Ferrocianuro ferroso potassico, $(FeCy^6)^{iv},Fe''K^2$. — È quel composto bianco e giallognolo ed insolubile che piglia nascimento nella reazione tra l'acido solforico diluito e il prussiato giallo di potassa, e che si può anche produrre aggiungendo una soluzione di ferrocianuro di potassio ad un sale ferroso, caso nel quale interviene un semplice scambio di 1 atomo di ferro diatomico con 2 atomi di potassio.

$$FeCl^2 + (Fe''Cy^6)K^4 = (Fe''Cy^6),Fe''K^2 + 2KCl.$$

Il prodotto è bianco allorquando si ebbe cura di evitare per intero l'accesso dell'aria, poichè, intervenendo l'ossigeno atmosferico, esso diventa azzurro rapidamente. Per evitare l'inconveniente fa d'uopo di prendere dei fili di ferro e farli disciogliere, in recipiente chiuso, in una soluzione d'acido solforoso. Se ne ha una mescolanza di solfito e d'iposolfito di ferro, che, versata nel ferrocianuro di potassio, ne precipita il composto bianco. Gli agenti d'ossidazione lo trasformano in ferrocianuro di ferrico e di potassio od in azzurro di Prussia e ferrocianuro di potassio.

Ferrocianuro di manganese. — Allorquando si versa una soluzione di un sale manganoso nel ferrocianuro di potassio, si ottiene un precipitato bianco solubile nell'acido cloridrico. Se il ferrocianuro di potassio fosse in esuberanza, il precipitato conterrebbe ad una volta ferro e manganese.

Ferrocianuri di rame. — Se ne conoscono due, ciascuno dei quali dà origine ad un certo numero di sali doppii.

Ferrocianuro rameoso, $(FeCy^6)^{iv}(Cu^2)^{iv}$. — Precipita in fiocchi bianchi allorquando si aggiunge del ferrocianuro di potassio ad una soluzione cloridrica di cloruro rameoso (Proust), e si produce ancora per l'azione degli acidi sul ferrocianuro potassico rameoso

(Schultz). È solubile nell'ammoniaca ed insolubile nei sali ammoniacali. Esponendolo all'aria ed alla azione ossidante dell'acqua di cloro acquista un colore rosso porpora.

Ferrocianuro potassico ramoso,

$$(FeCy^6)^{iv}(Cu^2)K^2 + 3H^2O.$$

Si prepara sciogliendo del ferrocianuro ramico col cianuro di potassio, nella reazione si svolge del cianogeno e si ha un liquido giallo chiaro, il quale, perchè il cianuro di potassio non eccede, depone dapprima un bel precipitato rosso, e dopo averlo lasciato depone de cristalli prismatici quadrati, di colore rosso bruno cupo ed aventi la composizione indicata di sopra. Si ottiene anche più facilmente versando a goccia una soluzione di solfato di rame in altra acquosa di ferrocianuro e di cianuro di potassio, indi scaldando e lasciando raffreddare.

Il detto composto in cristalli perde l'acqua di combinazione a 100° ed annerisce, è insolubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, ed è solubile in una soluzione acquosa di cianuro di potassio. Fatto bollire coll'acqua, si decompone producendo del ferrocianuro di potassio. Trattato cogli acidi, depone del ferrocianuro ramoso.

Ferrocianuro potassico ramoso e cianuro di potassio, $(Fe^{\cdot\cdot}Cy^6)^{iv}(\overset{\cdot\cdot}{Cu^2})K^2,KCy + 4H^2O$. — Si depone lentamente da quelle soluzioni che contengono del ferro, del cianuro di potassio e del solfato di rame, delle quali si fa uso per precipitare il rame galvanicamente, purchè tenute in recipienti chiusi imperfettamente. È in cristalli ottaedrici, di un colore rosso scuro, che somigliano all'allume di cromo. Fu pure ottenuto, coll'aspetto di una polvere colore di cioccolatte, da Boles e Moldenhauer, facendo bollire del cianuro ramoso con una soluzione di ferrocianuro di rame e passando il liquido a raffreddare. Wonfor lo ebbe eziandio dai bagni galvanici, ma con forma cristallina diversa dalla suddetta, inquantochè i cristalli rosso-bruno appartenevano al sistema cubico e risultavano da una combinazione del cubo coll'ottaedro. Dalle analisi di Moldenhauer, conterrebbe quattro molecole di acqua, da quelle di Wonfor, ne conterrebbe cinque.

Ferrocianuro ramico, $FeCy^6,\overset{\cdot\cdot}{Cu^2}$. — Versando del ferrocianuro di potassio in un sale ramico si ha un precipitato di un rosso porpora cupo, e qualora i liquidi fossero concentrati, la mescolanza si rappreende in magma nell'atto di agitare, se mediocremente diluiti, il precipitato si depone in fiocchi, se diluitissimi, il liquido si colora semplicemente in porporino e non dà precipitato che per mezzo dell'ebollizione. Tale precipitato, per quanto si adoperi del sale di rame in eccesso, contiene sempre una notevole quantità di prussiato giallo, che gli è aderente e che non si può togliere per mezzo dei lavacri.

Rammelsberg ad avere il ferrocianuro ramico puro, consiglia di trattare coll'acetato e col solfato di rame l'acido ferrocianidrico e di raccogliere il precipitato, lavarlo e farlo seccare al disopra dell'acido solforico. In allora conterrebbe 7 molecole di acqua combinata, ma, stando al Moldenhauer, sarebbero 9 molecole.

Quando sia stemperato nell'acqua, è decomposto lentamente dall'idrogeno solforato, e il liquido rimane fortemente acido, ed esposto all'aria depone dell'arcanetto di Prussia, senza un precipitato azzurro con sali ferrici, e non è precipitato dall'etere se non quando si aggiunga dell'acido cloridrico. Scaldandolo a temperatura moderata, perde solo una parte dell'acqua di combinazione; scaldandolo più forte, perde acqua ed ammoniaca (Vauquelin), ed acqua, ammoniaca, carbonato d'ammoniaca ed azoto (Berzelius). Se finalmente si scalda più gagliardamente ancora dentro una storta, si manifesta una lieve incandescenza e rimane a prodotto una mescolanza di carburo di ferro e di monocarburo di rame nella proporzione di una molecola ciascuno.

È insolubile nell'acqua, nei sali ammoniacali e negli acidi, che non lo decompongono; si discioglie nell'ammoniaca caustica formando un liquido scolorito, il quale, posto a svaporare, dà per residuo il sale di rame col colore primitivo. Warrington adoperò tale reazione come opportunissima per svelare tenuissime quantità di rame, allorchè sia associato con altri metalli.

Trattandolo nell'acido solforico concentrato, vi si discioglie a tenue quantità, e il sale diviene di un colore giallo verdognolo, ma versando dell'acqua, l'acido solforico è saturato e riprende il colore di prima. È decomposto dalla potassa caustica con deposizione d'idrato ramico e riproduzione di ferrocianuro di potassio.

Ferrocianuro di cuprammonio,

$$(FeCy^6)^{iv},(Az^4H^6Cu^{\cdot\cdot})^{vi} + 11H^2O.$$

Nasce dall'aggiungere il ferrocianuro di potassio in una soluzione di nitrato di cuprammonio od in un sale di rame a cui sia stata aggiunta tanta ammoniaca da avere rischiarato il precipitato che l'alcali vi forma dapprima.

È cristallino, di un giallo pallido, insolubile nell'alcole, nell'acqua e nei sali ammoniacali, solubile nell'ammoniaca libera, decomponibile dagli acidi, che gli sottraggono l'ammoniaca e ne separano del ferrocianuro ramico di colore rosso bruno.

Ferrocianuro d'ammocuprammonio,

$$Fe(Cy^6)^{iv}(Az^4H^6,Az^2H^6)(Cu^{\cdot\cdot})^{vi}$$

Si forma per l'esposizione del ferrocianuro di rame o del ferrocianuro di cuprammonio umido al vapore di ammoniaca.

È un corpo verde instabilissimo, e che posto al-

l'aria perde la metà della propria ammoniaca volgendo al giallo.

Ferrocianuro cuprammonico, $(FeCy^6)^{iv}, K^4Cu''$ — Si forma, stando a Mouander, allorquando si aggiunge un sale ramico a goccie a goccie nel ferrocianuro di potassio mantenuto in eccesso. Rammelsberg preconderebbe che fosse idrato e corrispondesse alla formola $FeCy^6Cu^2, FeCy^6, K^4 +$ acqua. Se per altro fatto si aggiunge del ferrocianuro in un eccesso del sale ramico, il precipitato avrebbe la composizione

$2(FeCy^6, K^4Cu'', H^2O) + 3(FeCy^6, Cu^2, 7H^2O)$.

Il composto $FeCy^6, K^4Cu$ formerebbe ancora quel precipitato rosso cupo che si produce nella preparazione del ferrocianuro potassico ramoso, e che suol essere abbondante quando il cianuro di potassio interviene in dose tenue (Schultz).

Si possono avere composti corrispondenti nei quali stia il sodio o l'ammonio in cambio del potassio, procedendo conforme alla maniera descritta. Il sale ammonico, $FeCy^6, (Az^4H^8)^2, Cu''$, è un corpo cristallino di colore scarlatto che imbrunisce allorquando si pone a disseccare.

Ferrocianuro di nicelo, $(FeCy^6)^{iv}Ni^2$. — È un precipitato bianco, verdognolo, insolubile nell'acido cloridrico, solubile in rosso nell'ammoniaca, insolubile nei sali ammoniacali. Suole contenere costantemente una certa quantità di ferrocianuro di potassio, da cui non si purifica che difficilmente per via dei lavacri. Ad averlo puro totalmente fa d'uopo decomporre con acqua bollente il ferrocianuro di nicelo decammoniacale, di cui ora siamo per dire.

Ferrocianuro decammoniacale o ferrocianuro di triamino-nicelo diammoniaco,

$$(Fe^{iv}Cy^6)^{iv}\begin{cases}(Az^3,N_i\,[Az^3],H^2)'\\(Az^3\,N_i''\,[Az^3]^2,H^2)''\end{cases} + 4H^2O$$

Fu studiato da Alvaro Reynoso, che lo ottenne trattando il ferrocianuro di nicelo coll'ammoniaca, in forma un precipitato, il quale si ridisciolge, mutata di colore e quasi subito dà nascimento ad un secondo precipitato che consiste in aghetti lucenti di colore violaceo. È un corpo talmente mutabile che non si può ridurre a secco senza decomporlo. Per averlo inalterato fa d'uopo che si prepari in quantità notevole, che si esponga all'aria sopra di un feltro e si lasci seccare spontaneamente. A termine di due giorni la parte di sopra, e che fu in contatto dell'aria, è decomposta per intiero, mentre nel centro ne rimane una porzione non guasta, coll'aspetto di aghetti molto accostati fra di loro e di colore azzurro violaceo.

La decomposizione a cui soggiace all'aria quando è umido, consiste nel separarsi in ferrocianuro di nicelo ed in ammoniaca, secco, resta inalterato, ed è solo a temperatura di 100 a 150° che perde acqua ed ammoniaca, e ad un grado più elevato svolge nuova ammoniaca e cianuro d'ammonio, formando un residuo piroforico di carburo di nicelo e di carburo di ferro. L'acqua a freddo lo decompone lentamente quando non fu seccato, per ebollizione lo scinde in ammoniaca ed in ferrocianuro di nicelo puro.

Trattandolo colla potassa svolge dell'ammoniaca, e forma un precipitato di ferrocianuro di potassio e di sesquiossido di nicelo.

Si può anche preparare versando del ferrocianuro di potassio in una soluzione di un sale di nicelo a cui si aggiunse molta ammoniaca, ovvero versando il sale di nicelo, disciolto, in una mescolanza di ammoniaca e di ferrocianuro di potassio.

Comunque si proceda, i cristalli aghiformi risultano tanto più belli, quanto più si depongono lentamente, cioè quanto più vi era d'ammoniaca e quindi il liquido era più diluito.

Ferrocianuro di nicelo bicammoniacale o ferrocianuro di nicelo diammonio, $(FeCy^6)^{iv}, [Az^4H^6Ni^{iv}]^{iv} + 4H^2O$ — Fu preparato dallo stesso Reynoso, versando una soluzione di ferrocianuro di potassio in nitrato di nicelo ammoniacale, il precipitato che si depone è di colore bianco verdognolo. Dopo che fu disseccato ha l'aspetto di una massa di colore verde molto cupo, e che si fa bianca nel polverizzarlo. Apponendolo alla lingua, vi si attacca come l'argilla ed è insipido, non soffre alterazione dall'acqua, la quale non lo scioglie. È destruito dagli acidi deboli ma con maggiore difficoltà che il precedente. Si scioglie nell'ammoniaca, che lo trasforma in ferrocianuro di nicelo decammoniacale. Calcinandolo svolge ammoniaca e cianuro d'ammonio, e fornisce a residuo un carbone metallico, che brucia mandando scintille.

Si combina col ferrocianuro di cuprammonio, col quale produce un precipitato di un bel colore di fiore di pesco, composto doppio che si può ottenere mescolando i due nitrati di nicelo-ammonio e di cuprammonio e precipitandoli col ferrocianuro di potassio.

Si conoscono altri ferrocianuri di nicelo ammoniacali, uno dei quali di color viola, l'altro di colore azzurro, e il terzo di color verde, e di cui riportiamo le formole

Composto viola $(FeCy^6)^{iv}(2Az^3H^3, 2Ni) + 9H^2O$.

Composto azzurro $(FeCy^6)^{iv}, (6Az^3H^3, 2Ni) + 4H^2O$.

Composto verde $(FeCy^6)^{iv}(Az^4H^6Ni)^2 + 9H^2O$.

Per prepararli si fa una soluzione calcarea di solfato di nicelo e si aggiunge dell'ammoniaca per 10 volte l'equivalente, poi si diluisce il liquido con un volume di acqua uguale a quello del liquido stesso. Vi si

rimanere anidri. Sembra che possano averci ancora il *ferrocianuro di metile* e quello di *amile*, ma fino ad ora non furono studiati.

Ferricianuri. — Furono scoperti da Leopoldo Gmelin, e differiscono dai ferrocianuri in ciò, che contengono in meno due atomi di metallo monatomico, sottratti da quello che è fuori del radicale. La loro genesi può essere spiegata in questa maniera, col supporre, cioè, che 2 atomi del radicale ferrocianogenico $F \cdot Cy^6$, il quale è tetratomico, si aggiungano insieme colle scambio di 2 atomicità, in modo da ingenerare il radicale complesso Fe^2Cy^{12}, che rimane esatomico

$$2|(F\acute{e}Cy^6)^{iv},\overset{\cdot\cdot}{Me^{ii}}| - \overset{\cdot\cdot}{Me^{ii}} \quad (\overset{\cdot\cdot}{Fe^2Cy^{12}})^{vi}\overset{\cdot}{Me^6}.$$

Alcuni chimici preferiscono di considerare i ferricianuri come risultanti dalla combinazione dei sesquicianuri di ferro con un altro cianuro metallico, onde, per esempio, in detta ipotesi, il ferricianuro di potassio sarebbe, a loro avviso, $Fe^2Cy^6 \cdot 6KCy$, mentre nella opinione moderna, e più comunemente adottata, è $(Fe^2Cy^{12})^{vi},K^6$. Quelle ragioni medesime, per cui fummo condotti a considerare i ferrocianuri come contenenti il radicale $FeCy^6$, ci conducono anche a considerare i ferricianuri come derivanti dal radicale Fe^2Cy^{12}, nè qui le ripeteremo, rimandando il lettore laddove si parla dei ferrocianuri in genere.

I ferrocianuri sono trasformati in ferricianuri dagli agenti d'ossidazione, che sottraggono del metallo fuori del radicale, come il cloro, l'acido cromico, i persalf., l'ozono, ecc., mentre, per una reazione inversa, gli agenti riduttori riconducono i ferricianuri a ferrocianuri. E diffatti Reindel dimostrò che, allorquando si fa bollire il ferricianuro di potassio con potassa caustica e zucchero d'uva, si ne ottiene del prussiato giallo.

I ferricianuri alcalini sono solubili nell'acqua e di facile cristallizzazione; le loro soluzioni sono di un colore rosso-verdognolo, e i loro cristalli di un rosso più o meno vivace. Sono ugualmente solubili nell'acqua i ferricianuri dei metalli alcalino terrosi, mentre sono quasi insolubili o poco solubili quelli degli altri metalli.

I ferricianuri solubili danno le seguenti reazioni coi sali metallici:

Coi sali d'alluminio non danno precipitato.
» di antimonio non danno precipitato.
» di argento danno un precipitato giallo-arancio.
» di bismuto danno un precipitato giallo-chiaro, insolubile nell'acido cloridrico.
» di cadmio danno un precipitato giallo, solubile negli acidi, nell'ammoniaca e nei sali ammoniacali.
» di cromo non danno precipitato.
Coi sali di cobalto danno un precipitato rosso-bruno cupo, insolubile nell'acido cloridrico.
» di ferro (ferroso) danno un precipitato azzurro scuro, insolubile negli acidi.
» di ferro (ferrico) non danno precipitato, ma il liquido diventa alquanto più bruno.
» di magnesia non danno precipitato.
» di manganese: precipitato bruno, insolubile negli acidi.
» di mercurio (mercuroso) precipitato rosso-bruno, che diventa bianco dopo qualche tempo.
» di mercurio (mercurico) non danno precipitato.
» di nicolo danno precipitato verde-giallicciò insolubile nell'acido cloridrico.
» di oro non danno precipitato.
» di piombo non danno precipitato.
» di rame (rameico) precipitato verde-giallicciò insolubile nell'acido cloridrico.
» di stagno (stannoso) danno precipitato bianco, insolubile nell'acido cloridrico.
» di stagno (stannico) non danno precipitato.
» di uranio (uranico) non danno precipitato.
» di zinco: precipitato giallo arancio, solubile nell'acido cloridrico.

Ferricianuro di potassio, $(Fe^2Cy^{12},^{vi}K^6$. — Fu scoperto da Leopoldo Gmelin, facendo agire gli ossidanti sul ferrocianuro di potassio.

Si prepara comunemente facendo passare una corrente di gas cloro lavato in una soluzione fredda di prussiato giallo, agitando di continuo, per mantenere un forte eccesso del cloro, dacchè nei punti ove questo reagente sovrabbondasse il prodotto verrebbe alterato, formandosi un composto verde, il quale si mescolerebbe col sale cristallizzato, ed si potrebbe separare dal liquido per via di filtrazione, poichè, per la sua grande tenuità, passa attraverso il feltro.

La corrente del cloro dev'essere continuata fino a che tutto il prussiato giallo è trasformato e non si di più, e per cogliere il punto giusto, si deve di tempo in tempo prenderne una gocciola e farla cadere in una soluzione di sale ferrico, avvertendo che la reazione è al termine a cerchè il sale ferrico non dà più precipitato di sorta. Si svapora il liquido a cristallizzazione e si fa ridisciogliere e ricristallizzare più volte nell'acqua calda. Si hanno cristalli ampii più per evaporazione continuata che per rapido raffreddamento della soluzione bollente. L'acqua madre ne contiene ancora, ma con molto cloruro di potassio.

Pessell, per distruggere il prodotto verde che suole quasi sempre ingenerarsi, concentra la soluzione, indi la scalda a bollitura e vi aggiunge alcune gocciole di potassa caustica, fino a che il detto prodotto sia scomparso, si depone dell'idrato ferrico e

si forma un poco di prussiato giallo: si filtra e si pone a cristallizzare il liquido con lento raffreddamento. Non si deve eccedere colla potassa, dacchè in allora si convertirebbe una parte del ferricianuro in ferrocianuro.

Si hanno pure altri processi, di cui diremo quando si tratterà della preparazione industriale; ma poichè non lo danno puro, conviene attenersi a quello che fu indicato da Williamson, il quale consiste nel triturare il ferrocianuro ferrico-potassico (pag. 413) col ferrocianuro di potassio e prussiato giallo. La reazione succede a seconda dell'equazione:

$$\underbrace{(FeCy^6\,{}^{III}Fe^{III})K^4}_{\text{ferrocianuro ferrico potassico}} + \underbrace{2(FeCy^6,K^4)}_{\text{ferrocianuro potassico}} = \underbrace{Fe^{III}Cy^{18},K^6}_{\text{ferricianuro potassico}} + \underbrace{2(FeCy^6,K^2Fe'')}_{\text{ferrocianuro ferroso-potassico}}$$

Col processo di Williamson si ottiene facilmente un prodotto di tutta purezza, privo, cioè, di qualsivoglia traccia di cloruro potassico e di cianuro verde, che sogliono accompagnare il prussiato rosso preparato col mezzo del cloro. Si opera facendo semplicemente digerire il prussiato giallo in soluzione col ferrocianuro ferricopotassico in lieve eccedenza. Si conosce anche in questo caso che la reazione è a termine, valendosi di un sale ferroso. Si filtra, si evapora e si fa cristallizzare. Sul feltro rimane un residuo insolubile di colore azzurro pallido, risultante da una mescolanza di ferrocianuro ferroso-potassico bianco e dall'eccedenza del ferrocianuro ferricopotassico adoperato. Tale residuo può essere utilizzato, trasformandolo di nuovo coll'acido nitrico diluito in ferrocianuro ferricopotassico, di cui si può trarre partito per una seconda preparazione del prussiato rosso; e replicando, come si è detto, si può continuare per molte volte a riprodurre il prussiato rosso valendosi del ferrocianuro ferricopotassico primitivo.

Il ferricianuro di potassio, o prussiato rosso di potassa, si ha in cristalli aghiformi, ora piccoli, ora grandi, di colore rosso, e appartenenti al tipo clino-rombico. Stando a Schabus, la loro densità è di 1,800; stando a Wallace, sarebbe di 1,845. Ha sapore salato e lievemente astringente, reazione neutra, e quando è triturato si riduce in polvere colore d'arancio. È solubile facilmente nell'acqua, a cui comunica un colore giallo-bruno, quando la soluzione è concentrata, giallo-arancio, quando è diluita. È più solubile a caldo che a freddo, come risulta dalla tabella seguente:

Una parte del sale si discioglie.

a gradi	4,4	in 3,03	parti di acqua,	formando una soluzione del peso specifico di	1,151
a »	10,0	in 2,73	»	»	1,164
a »	15,6	in 2,54	»	»	1,178
a »	37,8	in 1,70	»	»	1,225
a »	100,0	in 1,29	»	»	1,250
a »	104,0	in 1,22	»	»	1,265

Quando la soluzione è concentrata bolle a 104°, mescolandola coll'alcole, il sale precipita, ma non totalmente, dacchè è alquanto solubile nei liquidi alcolici.

Scaldandolo in recipiente chiuso, decrepita e svolge dell'azoto e del cianogeno, lasciando un residuo di cianuro e di ferro cianuro di potassio, di azzurro di Prussia, di carburo di ferro e di una materia somigliante al paracianogeno. Posto nella fiamma di una candela, arde con vivacità, lanciando scintille di ferro. Quando è in soluzione può essere conservato lungo tempo nell'oscurità senza che si guasti, ma tenuto alla luce solare, o fatto bollire lentamente per lungo tempo, si riduce in prussiato giallo. La quale riduzione si offre ancora per via d'elettrolisi, raccogliendosi del prussiato giallo al polo negativo. È una decomposizione inversa di quella che diremo pel prussiato giallo o ferrocianuro di potassio, il quale, come si notò, fornisce del ferricianuro al polo positivo. Si spiegano i due opposti risultati, supponendo che, nel caso del prussiato rosso, questo venga ridotto dall'idrogeno nascente che si svolge al polo negativo, mentre nell'altro caso il prussiato giallo è ossidato dall'ossigeno che si sprigiona al polo positivo.

Il cloro decompone il prussiato rosso di potassa e produce dell'acido cianidrico, del cloruro di cianogeno e del cianuro di ferro verde, il quale si depone allorchè si diluisce il liquido (che è di un colore rosso cupo) o si lascia in vaso aperto, o, meglio ancora, aggiungendo un alcali o facendo bollire. Il bromo agisce in modo somigliante.

Secondo il Trattato di Pelouze e Frémy (tom. III, pag. 149), l'iodio si scioglierebbe nel ferrocianuro di potassio per formare un composto, ma è fuor di dubbio un errore, ed ivi è stata scambiata la reazione dello iodio sul prussiato giallo.

L'acido nitrico scioglie i cristalli di ferrocianuro di potassio a temperatura ordinaria, gradatamente, e forma una soluzione bruna simile a quella che si

ottenuto col ferrocianuro, nel liquido si contiene del nitrato di potassa e del nitroferrocianuro di potassio. L'acido solforico concentrato, scaldato col ferrocianuro di potassio polverizzato, lo fa diventare di un giallo pallido, e ne scioglie una tenue quantità colorandosi rosso pure, a capo di un certo tempo, e scaldando di più, la materia diventa vischiosa e di un bianco azzurrognolo, scaldando più ancora, si svolgono dei gas combustibili fra cui l'ossido di carbonio, in massa al calor rosso fornisce un residuo di solfato ferricopotassico (Williamson).

L'acido solfidrico versato in una soluzione di ferrocianuro di potassio rimane per qualche momento senza reazione apparente, indi se la pentatura di solfo libera, il liquido si va scolorando e si rassterra lo contatto dell'aria, dacchè si formarono ferrocianuro di potassio e acido ferrocianidrico.

L'acido solforico versato nel ferrocianuro discioltò vi induce un precipitato verde, il quale conterrebbe una tenue quantità di cianuro di potassio, e che svolge all'azzurro quando si fa bollire con un eccedenza dell'acido, mentre una parte del cianogeno si idroppia ingenerando ammoniaca. Nella soluzione del detto sale l'acido cloridrico, quando si scalda a bollitura, fa deporre del ferricianuro ferroso con probabile svolgimento di cianogeno.

L'acido selenidrico, l'idrogeno fosforato dimostrano nella soluzione del prussiato rosso un potere riduttivo, poichè gli infondono le proprietà di precipitare in azzurro (sale ferrico), inducono lo stesso effetto, ma più lentamente, il fosforo, l'acido fosforoso, gli ipofosfiti, l'acido solforoso, i solfiti, l'arsenico, l'antimonio, lo stagno, il bismuto, il piombo, il ferro, lo zinco, e ammirabile, ma più adagio, il rame, il cadmio, il mercurio e l'argento. Schoenbein osservò che il ferro e lo zinco, tuffati in una soluzione acquosa del prussiato rosso, purchè in recipiente perfettamente chiuso, si conservano splendenti per più settimane; se poi interviene l'aria, il liquido sbiadisce di colore, si forma del ferrocianuro di potassio e si deposita un ferrocianuro insolubile.

Il solfo digerito col prussiato rosso può ossidarsi a poco a poco e convertirsi in acido solforico. La potassa a temperatura ordinaria non vi ha azione, ma scaldando, e allorchè il liquido sia bollente e molto concentrato, lo trasforma in prussiato giallo, in cianuro di potassio, ne svolge cianogeno e ne precipita idrato ferrico. L'ammoniaca nella soluzione del prussiato provoca la formazione di ferrocianuro di potassio, di ferrocianuro d'ammonio e ne svolge dell'azoto.

Scaldando del ferrocianuro secco coll'ossido di rame si ha incandescenza, scaldando del nitrato di ammoniaca col detto prussiato succede uno scoppio.

Gli ossidi dei metalli pesanti tendono, in generale, a convertirlo per opera del prussiato rosso, e tale trasformazione talvolta è fortissima. Col concorso della potassa il prussiato rosso si trasforma in prussiato giallo, mentre l'ossido del metallo si va sovrossidando. Si può ottenere l'effetto o coll'ossido metallico sciolto nell'alcali, come con quello di piombo, o coll'ossido idratato stemperato in liquido alcalino, o con un sale del metallo pesante a cui si aggiunga della potassa in eccedenza, comunemente si procede per bollitura. L'azione di ossido di cromo nella potassa, bollendo, ingenera dell'acido cromico. L'idrato di protossido di manganese con potassa reagisce anche a temperatura ordinaria convertendosi in perossido, il quale si cristallizza quando l'alcali sovrabbonda; mentre il composto di ossido manganoso-manganico di un rosso-bruno si sovrabbonda l'idrato manganoso, il protossido di piombo sciolto nella potassa e scaldato si converte in perossido bruno, comunemente cristallino, e in ossido rosso, se l'ossido di piombo vi si trova in eccedenza, l'idrato stannoso nella potassa (e col detto prussiato rosso) passa nel stato stannico. Ma i protossidi di cobalto e di nicchelo non passano ad un grado superiore di ossidazione allorchè si sperimentano nelle condizioni descritte, gli ossidi d'argento e d'oro ne precipitano idrato ferrico con formazione di ferrocianuro di potassio e di un doppio cianuro di argento e potassio, e di oro e potassio, i quali rimangono in soluzione. L'ossido di mercurio, fatto bollire col solo prussiato rosso, ne precipita tutto il ferro in stato di idrato ferrico polveroso, per convertirsi in cianuro mercurico.

L'acido ossalico e gli ossalati nella soluzione alcalina del prussiato rosso si trasformano quasi immediatamente in carbonati; altri acidi organici e sostanze organiche possono produrre rapidi effetti di riduzione, quali gli acidi formico, acetico, citrico, tartarico ed urico, il creosoto, la caccina e la morfina, mentre la chinina e la stricnina ne dimostrano inattive (Bondault). L'etere, l'alcool e lo zucchero agiscono lentamente da sol., ma svolgono una forte azione riduttrice qualora si aggiunge un sale ferrico, caso nel quale precipita dell'azzurro di Prussia.

L'acido ossalico, se non è soprassaturo da un alcali, ma nella presenza della sua acidità, non solo non riduce il prussiato rosso ma lo preserva pur anche dall'opera riduttrice del biossido d'azoto, dell'idrogeno solforato, dello zucchero e dell'acido urico. Il concorso della potassa libera ha molta influenza a succedere il ferricianuro a ferrocianuro e prussiato giallo, e diffatto col mezzo di essa Re nei rimedi facilmente nella reazione valendosi dello zucchero d'uva, col mezzo di essa il solfuro ed il solfo acquistano un azione riduttrice potente sul detto ferricianuro, l'acido si trasforma in sodato, il cianuro di potassio in cianato, lo zucchero, la gomma, l'amido,

l'alcole e perfino la carta rimangono decomposti in anidride carbonica ed in acqua.

L'endaco in contatto col prussiato rosso passa al bianco immediatamente, e di ciò si trasse partito nella stampa e nell'imbianchimento dei cotoni tinti.

Quando il prussiato rosso è trattato con un sale ferroso dà origine all'azzurro di Turnebull, o ferricianuro ferroso, nondimeno quando si aggiunge del protocloruro di ferro in soluzione bollente e che il protocloruro è in proporzione insufficiente per precipitarlo del tutto, si ha del ferrocianuro di potassio e dell'azzurro di Prussia.

Ferricianuro di potassio e iodure potassico,

$$Fe^2Cy^{12},K^6,2KI.$$

Fu preparato da Preuss, prendendo una soluzione calda e concentrata di ferrocianuro di potassio ed aggiungendovi dell'iodio, il quale vi si discioglie rapidamente, finchè il liquido abbia assunto un colore grigio di oliva. Per raffreddamento il nuovo sale si depone in cristalli di colore giallo d'oro, sottili, di uno splendore setaceo, e l'acqua madre si fa bruna. Si decanta l'acqua madre, si spremono i cristalli tra carta bibula e si seccano nel vuoto. Quando è disciolto e si fa bollire la soluzione, svolge in gran copia dell'iodure di cianogeno.

Ferricianuro di sodio. — Si prepara come quello di potassa facendo agire il cloro sul ferrocianuro di sodio.

Cristallizza in prismi diritti, di quattro facce, di colore rosso-rubino, che posti all'aria cadono in deliquescenza, solubili in 5,3 p. di acqua fredda e 1,25 parti di acqua bollente. Essendo solubile nell'alcole, torna facile il prepararlo, perchè non occorre spingere l'azione del cloro fino alla totale trasformazione del ferrocianuro: quando se n'è trasformata una buona parte, si aggiunge l'alcole al liquido, il ferrocianuro di sodio non decomposto precipita e il ferricianuro rimane disciolto.

Ferricianuro sodico potassico, Fe^2Cy^{12},K^3Na^3. — Fu ottenuto da Laurent facendo sciogliere nell'acqua una mescolanza di ferricianuro di potassio e di ferricianuro di sodio e ponendo il liquido a svaporazione spontanea.

Cristallizza in forma di cubi audri, di un colore rosso granato, che decrepitano e si riducono in polvere allorchè sono scaldati nuovamente in campanella.

Laurent l'ebbe una volta in grossi cristalli di colore nero-bruno e della forma di prismi a sei facce di 120° all'incirca, e le cui basi erano arrotondate. Decrepitavano al calore perdendo dell'acqua, di cui contenevano sei molecole in combinazione. Avendoli ridisciolti affine di purificarli, si convertirono nel sale cubico e anidro.

Ferricianuro d'ammonio,

$$Fe^2Cy^{12},(AzH^4)^6 + 6H^2O.$$

Si prepara col cloro e il ferrocianuro di ammonio. Cristallizza in prismi obliqui di base romboica, di colore rosso delicato. È inalterabile a l'aria, sommamente solubile nell'acqua, solubile nell'alcole, con che si ha il mezzo di separarlo dal ferrocianuro di ammonio.

Ferricianuro di bario. Fe^2Cy^{12},Ba^3. — Si produce saturando l'acido ferricianidrico col mezzo del carbonato di bario. Non si conosce in istato solido.

Ferricianuro di bario e di potassio,

$$Fe^2Cy^{12},Ba^2K^2 + 6H^2O$$

Scoperto da Bette. Si prepara coll'azione del cloro in eccesso sul ferrocianuro di bario, scacciando col calore il cloro non assorbito, aggiungendo un poco d'alcole affine di precipitare l'azzurro di Prussia formatosi nella reazione, filtrando e ponendo il liquido ad evaporazione spontanea. Si depone in cristalli neri, mescolati con aghetti rossi di ferricianuro di potassio, che devono essere tolti ad uno ad uno. Si fa ridisciogliere nell'acqua e ricristallizzare. In allora è in laminette congiunte in prismi brevi ed esagonali, o nere ad opache, o di un rosso cupo allorquando si avvicina una delle laminette contro la fiamma di una candela. Triturandole si riduce in polvere di un giallo bruno somigliante a quello dell'aloe. Si scioglie nell'acqua, e vuole l'alcole le precipita, è inalterabile all'aria, esposto al calore si rammorbidisce, si agglomera senza fondersi e comincia a decomporsi.

Ferricianuro di calcio, $Fe^2Cy^{12}Ca^3 + 12H^2O$. — Si prepara come il ferricianuro di sodio e quello di potassio.

È in aghetti fini, deliquescenti, di colore aurora, riducibili in polvere di un giallo-arancio, deliquescentissimi, inalterabili nell'aria secca, solubili facilmente nell'acqua, d'onde l'alcole li precipita.

Ferricianuro di magnesio. — Si prepara come il ferricianuro di sodio, tranne che, in cambio di cristallizzare, rimane in forma di una massa amorfa di un colore rosso scuro, ridissolubile nell'acqua senza residuo, e avente la formola

$$2(Fe^2Cy^{12},Mg^3) + 35H^2O$$

Sottoposto all'azione del calore, sprigiona dapprima un poco d'acido cianidrico, indi prende fuoco e brucia come fa l'esca.

Ferricianuri di ferro. — Se ne hanno due, cioè il ferricianuro ferroso e il ferricianuro ferrosoferrico.

Ferricianuro ferroso, $Fe^2Cy^{12},Fe^3 + xH^2O$. — È quel composto di un bell'azzurro, che è noto comunemente col nome di *azzurro di Turnebull*, e si prepara precipitando un sale ferroso col ferricianuro di potassio, privo al possibile di prussiato giallo. Suol contenere una certa proporzione di ferricianuro alcalino, ma può essere liberato completamente

Digitized by Google

facendolo digerire per alcune ore, come insegnò Williamson, col sale ferroso in eccesso, indi lavando replicatamente con acqua.

Allorquando è secco è di un azzurro più bello di quello dell'azzurro di Prussia, e allorchè si confrica piglia de riflessi viola, come il detto azzurro di Prussia. Scaldandolo non si riesce a privarlo dell'acqua combinata, senza che si alteri svolgendo dell'acido cianidrico. Se nello scaldarlo interviene l'aria, assorbe dell'ossigeno e si trasforma in una mescolanza di ossido ferrico e di azzurro di Prussia. Fatto bollire colla potassa o col carbonato di essa, depone dell'idrato ferrosoferrico e nel liquido si scioglie del prussiato giallo, per la cui reazione si distingue dall'azzurro di Prussia, il quale in condizioni somiglianti forniva dell'idrato ferrico.

Si usa talvolta nella tintoria sui calicò.

Ferricianuro ferroso-ferrico,

$$Fe^{II}Cy^{III} + H^2O = (Fe^{II}Cy^{III})^2 \left\{ \begin{matrix} Fe^{III} \\ \text{,,} \\ (Fe^{II})^2 \end{matrix} \right. + xH^2O.$$

È quel composto a cui si dà il nome di verde di Paloma, e che si ingenera per azione protratta del cloro sul prussiato rosso o sul prussiato giallo di potassa, come pure allorquando si lascia per qualche tempo del ferricianuro di potassio in contatto delle soluzioni acide, e specialmente allorquando sono calde.

Per averlo puro si fa passare una corrente di cloro ad esuberanza in una soluzione di prussiato rosso o di prussiato giallo: se ne ha un liquido di colore rosso, che si scalda a bollitura, e che depone una polvere verde ed insipida. Si raccoglie su feltro, si lava e indi si fa bollire con 8 o 10 volte il peso di acido cloridrico concentrato, il quale ne scioglie l'ossido ferrico e ne scompone l'azzurro di Prussia che gli erano commisti. Allorchè una goccia del liquido filtrato, stillata in acqua, non la colora più di azzurro, si getta ogni cosa su feltro, si lava e si ha il prodotto indicato.

Esposto all'aria, si altera, e lungo andare, e si converte in azzurro di Prussia, decomposizione a cui soggiace pure per opera del calore. Tuttavolta per altri riguardi è più stabile dell'azzurro di Prussia, poichè non è decomposto dall'acido cloridrico concentrato se non facendolo bollire con esso più ore di seguito. Il liquido risultante da la decomposizione contiene una mescolanza di cloruro ferroso e di cloruro ferrico.

Non soffre alterazione dal cloro se non lentamente, ma la potassa lo scompone all'istante e lo trasforma in idrato ferrico che precipita, ed in una mescolanza di prussiato giallo e di prussiato rosso che si disciolgono. L'ammoniaca opera in modo somigliante, ma vi occorre un tempo più lungo.

Ferricianuro potassoferroso. — È quel prodotto medesimo che fu da noi descritto col nome di ferrocianuro ferrosopotassico, seguendo in ciò le opinioni di Gerhardt.

Ferricianuro di manganese. — È un precipitato giallo-bruno, che non si discioglie negli acidi.

Ferricianuro di zinco. — Precipitato di colore arancio, solubile nell'ammoniaca, nei sali ammoniacali e nell'acido cloridrico.

Ferricianuro di cadmio. — Precipitato giallo, solubile nell'ammoniaca, nei sali ammoniacali e negli acidi.

Ferricianuro di rame. — Precipitato giallastro, che si ottiene versando del ferricianuro di potassio in un sale rameico. Suole contenere aderente della potassa, è solubile nell'ammoniaca ed è insolubile nell'acido cloridrico.

Ferricianuro di cobalto. — Precipitato di un rosso cupo, insolubile nell'acido cloridrico, solubile nell'ammoniaca, e la soluzione è ammoniacale e di un rosso cupo.

Ferricianuro di nicelo. — Precipitato di un verde giallognolo, insolubile nell'acido cloridrico.

Ferricianuro di nicelo e di nicelammonio,

$$(Fe^{II}Cy^{III})^2 \left\{ \begin{matrix} (Ni^{II}H^3N)^2 \\ Ni^{II}H^3N \\ Ni^{II} \end{matrix} \right. + 2H^2O$$

Fu studiato da Alvaro Reynoso, ed è un precipitato di un bel giallo, solubile nell'ammoniaca, e che si depone versando del ferricianuro di potassio nel nitrato di nicelo ammoniacale.

Ferricianuro di piombo, $Fe^{II}Cy^{III}, Pb^{II}$. — Si forma allorchè si mescola del ferricianuro di potassio col nitrato di piombo in grande abbondanza. Evaporando il liquido si depone in cristalli gialli a cresta di galli ed appartenenti al tipo ortorombico.

Ferricianuro di piombo e di potassio. — Si depone in forma di grossi cristalli trasparenti, di colore rubino, allorchè si mescolano, a pari equivalenti, del nitrato di piombo col ferricianuro di potassio. I cristalli appartengono al prisma ortorombico, e per la disposizione delle faccette e gli angoli che questa fanno insieme si accostano al prisma esagonale.

Ferricianuro di argento. — Precipita in arancio allorquando si fa una mescolanza di nitrato d'argento col ferricianuro di potassio.

Ferricianuro mercuroso. — È un precipitato di colore rosso bruno, il quale, scorso qualche tempo, volge al bianco.

Nitroferricianuri o nitroprussiati. — Composti i quali furono scoperti nel 1850 da Playfair facendo agire l'acido nitrico sui prussiati rossi e gialli dei metalli alcalini, ovvero per l'azione del biossido di azoto sugli acidi ferricianurico e ferricianidrico. Questo ultimo in contatto dell'agente ossidante si trasforma in acido ferricianidrico prima di convertirsi in acido nitroferricianidrico.

Gerhardt opinò che l'acido nitrico operi sui prussiati per il biossido di azoto a cui dà nascimento, il quale susseguentemente darebbe origine ai nitroprussiati. Stando al medesimo, la formola dei nitroprussiati sarebbe $FeCy^{5}(AzO)Me^{2}$ ovvero $Fe^{2}Cy^{10}(AzO)^{2}Me^{4}$, che è quanto dire corrisponderebbero a dei ferricianuri non saturi, in cui AzO terrebbe il posto di Cy, ovvero a ferrocianuri nei quali 2AzO sarebbe in luogo di 2MeCy. Ammettendo tale supposizione, la loro genesi sarebbe espressa dall'equazione seguente:

$$\underbrace{Fe^{2}Cy^{12}H^{6}}_{\text{acido ferricianidrico}} + \underbrace{2AzO}_{\text{biossido d'azoto}} = \underbrace{2HCy}_{\text{acido cianidrico}} + \underbrace{Fe^{2}Cy^{10}(AzO)^{2}H^{4}}_{\text{acido nitroferricianidrico}}$$

Se poi si considera la molecola dell'acido nitroferricianidrico come metà del assegnata, in allora nel secondo termine de secondo membro dell'equazione si avrebbe $2\ FeCy^{5}\ AzO\ H^{2}$]

Gerhardt convalidò la sua ipotesi dal fatto, che nella reazione tra l'azoto, l'acido nitrico ed il ferrocianuro di potassio si svolge dell'azoto e dell'acido cianidrico, il primo derivante da un'azione secondaria, d'onde pure si formano anidride carbonica, il cianogeno e l'acido cianico.

Roussin sostiene, per l'opposto, che i nitroprussiati abbiano una costituzione analoga a quella dei nitrosolfuri, poichè sarebbero ingenerati per doppia decomposizione tra il cianuro di mercurio ed il nitrosolfuro di ferro e d'ammonio, vi sarebbe sostituzione scambievole tra cianogeno e solfo. Tornerebbe pure facile ottenere la trasformazione inversa, in quanto che i nitroprussiati diverrebbero nitrosolfuri per l'azione dei solfuri alcalini. Ciò premesso, e qualora il solfo si sostituisca al cianogeno, converrebbe presupporre che i nitrosolfuri avessero la formola $Fe^{2}S^{5}(AzO)^{2}Me^{4}$, e non quella loro attribuita da Roussin, $Fe^{2}S^{4}(AzO)^{2}Me^{4} + H^{2}O$. Tuttavolta, qualora l'acqua contenuta dai nitrosolfuri intervenisse nella reazione, si potrebbe stabilire l'equazione seguente per rappresentare il passaggio dei nitrosolfuri a nitroprussiati:

$$\underbrace{Fe^{2}S^{5}(AzO)^{2}Na^{4}}_{\text{nitrosolfuro di ferro e di sodio}} + H^{2}O + \underbrace{5HgCy^{2}}_{\text{cianuro di mercurio}} = \underbrace{Fe^{2}Cy^{10}(AzO)^{2}Na^{2}H^{2}}_{\text{nitroprussiato di sodio e d'idrogeno}} + \underbrace{4HgS}_{\text{solfuro di mercurio}} + \underbrace{HgO}_{\text{ossido di mercurio}},$$

e la trasformazione inversa risulterebbe dall'equazione

$$\underbrace{Fe^{2}Cy^{10}(AzO)^{2}Na^{4}}_{\text{nitroprussiato di soda}} + \underbrace{4Na^{2}S}_{\text{solfuro di sodio}} + H^{2}O = \underbrace{Fe^{2}S^{5}(AzO)^{2}Na^{4}}_{\text{nitrosolfuro di ferro e di sodio}} + \underbrace{10NaCy}_{\text{cianuro di sodio}} + H^{2}O$$

Per preparare i nitroprussiati in istato puro, Playfair, rispetto a quelli di potassio e di sodio, indicò il metodo seguente: si prendono 850 parti di acido nitrico del commercio diluito con pari volume d'acqua, e si versano in una sola volta in 422 parti di ferrocianuro di potassio o di sodio, cioè si adoperano 5 molecole di acido commerciale per 2 molecole di ferrocianuro. Basterebbe, per conseguire la formazione del nitroprussiato, un quinto dell'acido, ma se ne usa in grande esuberanza, essendosi conosciuto che in allora la reazione procede meglio. Nell'atto in cui l'acido nitrico è mescolato col prussiato si produce calore sufficiente perchè la reazione proceda abbastanza temperata, il liquido diviene latiginoso, indi il sale si discioglie, assumendo un colore bruno di caffè. A tal punto si incominciano a svolgere bolle gassose e continuano, e allorchè mostrano di cessare, si pone la materia al bagno maria, seguitando a scaldare finchè non si svolgono più le bolle gassose che avevano ripreso a sprigionarsi. Allorquando il liquido, saggiato con un sale ferroso, dà un precipitato verde cupo, si toglie dal fuoco, e nel raffreddare depone de cristalli di nitrato di potassa o di soda ed un poco di ossammide. Si decanta, si neutralizza col carbonato di potassa o di soda, a seconda che si prepara il nitroferricianuro dell'uno o dell'altro alcali, e si riscalda fino a bollitura. Si forma un precipitato verde, che si toglie col mezzo del feltro, si svapora il feltrato, che dapprima depone dei cristalli di nitro e poscia di nitroferrocianuro, il quale dovrà essere purificato facendolo di nuovo cristallizzare.

Roussin indicò altre tre maniere per la preparazione dei nitroprussiati alcalini.

La prima consiste nello sciogliere insieme del nitrato di potassa e del percloruro di ferro, a cui si aggiunge del cianuro di potassio, indi si fa bollire e si feltra. Contiene quantità notevoli di nitroprussiato di potassa, che si ha puro per via di cristallizzazioni replicate. Se in cambio del cianuro potassico si facesse uso del solfidrato di ammoniaca, si otterrebbe un trisolfuro, fatto il quale è argomento in appoggio delle opinioni di Roussin sulla costituzione dei nitroprussiati.

Per la seconda maniera si fa gorgogliare del biossido d'azoto in una soluzione di solfato ferroso fino a saturazione, si aggiunge cianuro di potassio e si feltra, e il liquido contiene in copia del nitro-

ferrocianuro potassico. Qualora in cambio del cianuro di potassio si ponesse in opera del solfuro di sodio, si conseguirebbe dal nitrosolfuro di ferro e di sodio.

Conforme alla terza maniera, si prende del nitrosolfuro di ferro e di sodio e vi si aggiunge cianuro di mercurio. Ne precipita del solfuro di mercurio, e il cianogeno, pigliando il posto del solfo, converte il nitrosolfuro in nitroprussiato, che si ha cristallizzato, concentrando il liquido.

Allorchè poi si tratti di preparare i nitroferrocianuri insolubili, come quelli di ferro, di rame, di argento, di zinco, ecc., si deve procedere per via di doppia decomposizione, valendosi del nitroferrocianuro di potassio o di sodio e di una soluzione del sale metallico di cui vuolsi ottenere il composto corrispondente, e per quanto spetta ai nitroferrocianuri di ammonio, di bario, di stronzio e di calcio, i quali sono solubili, si hanno facendo agire il nitroferrocianuro di rame o di ferro con una soluzione di ammoniaca o di uno degl'idrati di bario, stronzio o calcio.

I nitroferrocianuri pel maggior numero sono molto colorati, quelli di ammonio, potassio, sodio, bario, calcio e piombo posseggono un colore rosso cupo o rosso di rubino, si sciolgono facilmente nell'acqua in rosso d'onde l'alcole non li precipita. Quelli che sono solubili possono averli agevolmente in cristalli ben definiti, non si hanno cristallizzati quelli di rame, argento, zinco, ferro, nicchelo e cobalto, perchè o insolubili affatto o troppo lentamente solubili.

Colle diverse soluzioni metalliche i nitroferrocianuri solubili danno le reazioni seguenti:

Coi solfuri dei metalli alcalini: colore porporino bello ma fuggevole.

Coll'acido solfidrico: formazione di azzurro di Prussia insieme con un ferrocianuro ed un altro prodotto non esaminato.

Coi sali neutri di piombo: nulla apparisce.

- basici di piombo: si ha un precipitato bianco dopo qualche tempo, purchè le soluzioni siano concentrate.
- mercurici: nulla apparisce.
- di stagno, stannoso e stannico: nulla apparisce.
- di zinco: formano un precipitato di un colore di trota chiaro.
- cromici: precipitato verde chiaro.
- di cobalto: precipitato di colore carnicino.
- ferrosi: precipitato di colore di trota.
- ferrici: nulla apparisce.

Gli alcali caustici danno un coloramento rosso che passa al arancio.

Tra le reazioni indicate, quella che è veracemente speciale dei nitroferrocianuri è il bellissimo porporino che svolgono allorchè si trovano commisti coi solfuri alcalini, e l'effetto è tanto squisito, che giova per riconoscere tenuissime proporzioni di solfo in istato di solfuro alcalino, ovvero di un nitroferrocianuro. Oppenheim se ne valse anche per la ricerca degli alcali e delle terre alcaline in istato di libertà, dacchè basta a conseguire la reazione che si intenda se liquido contenente gli alcali qualche bolla di acido solfidrico, indi una o due goccioline di nitroferrocianuro. Il coloramento di porpora si palesa immediatamente, ma non dura, poichè il composto colorato si risolve in acido cianidrico, ammoniaca, azoto, ossido di ferro, ferrocianuro e solfocianato alcalino, e fors'anche del nitrato.

Bottger osservò che allorquando si scalda una soluzione mista di solfuro e di nitroferrocianuro di sodio, passa dal porpora al verde rossigno e finalmente per trasformarsi in nitrosolfuro di ferro e di sodio, che si può ottenere evaporando a secco e riprendendo coll'alcole il residuo per disciogliere il nitrosolfuro. Una reazione somigliante si ha dall'acido solfidrico sul nitroprussiato sodico. Protraendo l'introduzione del gas finchè una goccia del liquido non tinga più di porpora i solfuri alcalini, si vede a formarsi una posatura di solfo ed un precipitato azzurrognolo. A tal punto scaldando fino a bollitura, filtrando e evaporando a secco, si riesce ad un residuo in cui si contiene del nitroferrosolfuro di ferro e di sodio.

Il composto porpora, che si ingenera tra i solfuri alcalini e i nitroprussiati solubili, può averlo da solo, quando si proceda con soluzioni alcoliche. Così preparato è di colore azzurro, e sembra che derivi da una semplice combinazione dei due sali.

Gli alcali decompongono i nitroferrocianuri per via di ebullizione, con isviluppamento di azoto e produzione di ossido di ferro, di ferrocianuro e di nitrito. L'ammoniaca in abbondanza li decompone a poco a poco ed anche senza d'uopo del calore, si sviluppa del gas azoto, e rimane una materia nera non cristallizzabile. L'acido solforoso, i solfiti ed iposolfiti non agiscono in modo manifesto sui nitroferrocianuri i quali, per lo contrario, sono decomposti dall'acido solforico concentrato, scaldando ad ebullizione, il liquido nel tempo in cui succede la reazione piglia quel colore rosso porporino speciale che dà ad esso dai solfuri.

Il cloro non agisce sui nitroferrocianuri in soluzione, in taluno dei quali si scioglie l'azzurro di Prussia colorandoli di azzurro.

Dei nitroferrocianuri, parte non sono alterabili all'aria a cui resistono, ed anche al calore allorchè siano disciolti. Altri, per lo contrario, particolarmente i nitroferrocianuri d'idrogeno, di ammonio, di bario e di calcio, si decompongono parzialmente col tempo quando sono disciolti ed a temperatura ordinaria, rapidamente quando si scaldano a bollitura,

e depongono azzurro di Prussia ed ossido di ferro.

Acido nitroferricianidrico, $Fe^2Cy^{12}(AzO)^2,H^3 + 28H^2O$. — Si ottiene decomponendo il nitroprussiato d'argento con una quantità equivalente d'acido cloridrico, ed il nitroprussiato di barite con una quantità equivalente di acido solforico. Possiede reazione acidissima, in soluzione acquosa non è precipitato dall'etere, concentrato, si depone in prismi obliqui deliquescentissimi e di un rosso cupo, mentre per una parte si idroppa in ossido di ferro ed in acido cianidrico.

Nitroferricianuro di potassio, $Fe^2Cy^{12}(AzO)^2,K^3$. — Trattando della preparazione in generale dei nitroprussiati, dicemmo come si ottenga. È un composto che cristallizza difficilmente, e i suoi cristalli sono di un prisma obliquo, appartenenti al sistema monoclinico e di colore rosso cupo. È deliquescente e passa al verde sporco allorchè si tiene esposto alla luce. In soluzione, pure alla luce, muta al verde e depone dell'azzurro di Prussia.

Aggiungendogli della potassa caustica quando è neutro o l'doppio di volume di alcole o della potassa caustica, dà origine ad un precipitato cristallino di un giallo chiaro, rappresentato dalla formula $Fe^2Cy^{12}Az(O)^2K^4,4H^2O$.

Nitroferricianuro di sodio, $Fe^2Cy^{12}(AzO)^2,Na^3 + 4H^2O$. — Si ha in cristalli di un colore rosso rubino, appartenenti al tipo ortorombico, e che nell'aspetto somigliano a quelli del nitroferricianuro di potassio, allorchè si formano in seno di un liquido alcoolico. Non è deliquescente, si scioglie in 2 parti e mezzo d'acqua a 15° e meno nell'acqua calda. La sua soluzione acquosa è colorata di rosso e non apparisce giallastra come quella del nitroprussiato di potassa. Tale soluzione non è intorbidata dagli acidi liberi, come sarebbero il nitrico ed il cloridrico. Aggiungendole della potassa caustica, passa al giallo a temperatura ordinaria e si scompone quando si fa bollire, deponendo del sesquiossido di ferro, mentre rimangono nel liquido del ferrocianuro e del ferricianuro di potassio. Se, in cambio di aggiungere della potassa, vi si mette del carbonato di soda, piglia un colore più bruno.

È decomposto per via di fusione dall'idrato di potassa. Trattando con acqua la materia fusa, rimane del sesquiossido di ferro e si sciolgono del ferrocianuro di potassio e dell'idrato di potassa.

Per purificarlo dai nitrati con cui suol essere mescolato, si tratta con acqua calda, in cui i nitrati sono molto più solubili del nitroferricianuro.

Esponendone la soluzione alla luce solare, depone dell'azzurro di Prussia e svolge del bioxido di azoto.

Nitroferricianuro d'ammonio. — Sale alcoolico, la cui soluzione, fatta bollire, si scompone in parte deponendo dell'azzurro di Prussia, indi dei cristalli rombici del sale inalterato, allorquando sia ad un grado sufficiente di concentrazione.

Nitroferricianuro di barite, $Fe^2Cy^{12}(AzO)^2,Ba^3 + 4H^2O$. — Cristallizza nel vuoto in ottaedri di un rosso cupo ed appartenenti al sistema dimetrico. È solubilissimo nell'acqua e la soluzione per bollitura depone un precipitato bruno. Talvolta, quando la soluzione è concentrata, cristallizza in prismi piatti, i quali si suppone che contengano una quantità differente d'acqua di cristallizzazione.

Nitroferricianuro di calce, $Fe^2Cy^{12}(AzO)^2,Ca^3 + xH^2O$. — È in prismi rossi splendenti, che appartengono al sistema monoclinico.

Nitroferricianuro ferroso. — Precipitato di colore di trota, quasi insolubile nell'acqua pura, solubile alquanto nell'acqua macerata coll'acido nitrico. Secco a 22°, indi scaldato a 100°, perde circa 20 per 100 di acqua. Trattato cogli alcali caustici, dapprima forma un sale basico di color bruno, indi si scompone completamente con posizione di ossido di ferro e soluzione di nitroferricianuro di potassio.

Nitroferricianuro di rame. — Precipitato di un verde pallido, insolubile nell'acqua, e che volge al bigio allorquando venga esposto alla luce in istato di umidità.

Nitroferricianuro d'argento, $Fe^2Cy^{12}(AzO)^2,Ag^3$. — Si ottiene per doppia decomposizione, ed è un precipitato di tinta carminea, insolubile nell'acqua, nell'alcole e nell'acido nitrico.

CIANURO D'INDIO (*chim. gen.*). — Non si conosce che il suo ferrocianuro, il quale è un precipitato bianco. I sali d'indio non sono precipitati dal ferricianuro di potassio.

CIANURO D'IRIDIO (*chim. gen.*). — Non si conosce che il solo percianuro d'iridio, Ir^2Cy^6, il quale si ottiene per la decomposizione dell'acido iridiocianidrico, allorchè sia mescolato con acido cloridrico. Dopo un certo tempo il percianuro d'iridio si depone in forma di un precipitato verde.

Iridiocianuri. — Il *percianuro d'iridio* tende a formare dei doppi cianuri, associandosi cogli altri cianuri, e la loro costituzione è perfettamente analoga ai ferricianuri. La loro formola generale è

$$Ir^2Cy^6,6MeCy = (Ir^2Cy^{12})^2Me^6$$

Gli iridiocianuri dei metalli alcalini sono solubili e cristallizzabili, e con sali metallici danno i seguenti precipitati:

Con sali di ferro (ferroso		precipitato	bianco.
»	» (ferrico)	»	giallo
»	di rame	»	azzurro.
»	di mercurio	»	bianco.
»	di zinco	»	bianco.

Furono studiati da Klauer, da Wöhler e Beuth e più accuratamente da Martius.

Acido iridocianoidrico, $Ir^{2}Cy^{12},H^{6}$ — Si tratta l'iridiocianuro di bario coll'acido solforico, fino a precipitare tutta la barita, si estrae coll'etere e questo si evapora. L'acido iridocianidrico si depone in croste cristalline di sapore metallico nauseoso, solubili facilmente nell'acqua e nell'alcole, e scarsamente nell'etere. Scaldate al di sopra di 300° svolgono acido prussico e pigliano una tinta che varia dal giallo al verde cupo. In soluzione acquosa posseggono reazione acida e scompongono i carbonati, aggiungendo acido cloridrico si depone a poco a poco del percianuro d'iridio.

Iridocianuro di potassio, $Ir^{2}Cy^{12},K^{6}$ — Wöhler insegnò a prepararlo, scaldando a calore moderato l'iridio metallico col ferricianuro di potassio, ripigliando la materia con acqua calda, feltrando e evaporando; il liquido depone dapprima de cristalli di ferrocianuro, poi altri d'iridocianuro di potassio. Claus consigliò di fondere del cloroiridato d'ammoniaca con 1 parte e mezza di cianuro di potassio polverizzato, entro crogiuolo di porcellana, per 10 o 15 minuti. Si ripiglia la materia con acqua bollente, che nel raffreddare depone il sale cristallizzato. Finalmente Martius l'estrae decomponendo l'iridiocianuro di rame colla soda o colla potassa caustica, e l'iridiocianuro di bario col solfato potassico. Cristallizza dalle soluzioni acquose in bei cristalli prismatici, scoloriti e trasparenti e che appartengono al tipo quadratico. È solubile nell'acqua ed insolubile nell'alcole. Non contiene acqua di cristallizzazione. È stabilissimo e non è decomposto dal cloro e dall'acido cloridrico in corrente gazosa, neppure coll'aiuto del calore.

Iridocianuro di bario, $Ir^{2}Cy^{12},Ba^{3}+18H^{2}O$. — Si prepara fondendo del cloroiridato d'ammoniaca con una parte e mezza di cianuro di potassio. Si ripiglia coll'acqua la materia fredda e si aggiunge tanto di acido cloridrico diluito da decomporre il cianuro alcalino eccedente. Si precipita il liquido col solfato di rame, e il precipitato consiste in una mescolanza d'iridiocianuro e di platinocianuro di rame (Il platino vi si trova, perchè il cloroiridato d'ammoniaca contiene del platino ed anche del rutenio.) Si fa digerire il precipitato con acqua di barita, si filtra, si taglia con una corrente d'acido carbonico l'eccedenza della barita, si filtra di nuovo e si pone il liquido a cristallizzare per evaporazione spontanea; dapprima si depongono cristalli di platinocianuro di bario, e successivamente quelli dell'iridiocianuro.

È in cristalli duri e trasparenti, appartenenti al sistema del prisma dritto e di base quadrata, con 18 atomi di acqua di cristallizzazione. Esposti all'aria efflorescono perdendo due terzi dell'acqua combinata. Sono facilmente solubili nell'acqua, insolubili nell'alcole e decomposti appena dagli acidi.

Gli altri iridocianuri non furono studiati.

CIANURO D'ITTRIO (*chim. gen.*). — Allorquando si versa una soluzione d'idrato d'ittria in altra di acido cianidrico e si evapora, si ha un sale in noduli, bianco, efflorescente e di facile solubilità nell'acqua e nell'alcole.

CIANURO DI MANGANESE (*chim. gen.*). — Il cianuro di potassio, versato in una soluzione di un sale manganoso, vi induce un precipitato pesante, bianco rosaceo, il quale in contatto dell'aria volge prestamente al bruno. È decomposto dagli acidi forti; sciolto nei cianuri alcalini, ed esposto in soluzione all'aria, si forma un manganocianuro corrispondente per la composizione ai ferricianuri. Ma non solo il manganese da questo lato si comporta come il ferro, dacchè può dare anche nascimento a manganocianuri analoghi ai ferrocianuri.

Manganocianuri — Hanno per formola generale

$(MnCy^{6})^{n},M^{n}$ — Si alterano facilmente in contatto dell'aria, convertendosi in manganicianuri.

Manganocianuro di potassio, $MnCy^{6},K^{4}+3H^{2}O$. — Fu preparato da Deschamps facendo digerire una soluzione concentrata di cianuro di potassio, scaldata tra 40 e 50°, e col protossido di manganese, o col carbonato o col cianuro di manganese, a termine di un'ora all'incirca si ha un liquido di color giallo, il quale, essendo filtrato ancor caldo, fornisce per raffreddamento dei cristalli di manganocianuro di potassio.

È un sale di un viola intensissimo, cristallizzabile in tavole quadrate come il ferrocianuro, alterabile facilmente all'aria, dacchè ne assorbe l'ossigeno, risolvendosi in manganicianuro ed in sesquiossido di manganese. Può essere conservato o sotto l'acqua madre d'onde si depose, ovvero dopo averlo seccato accuratamente nel vuoto, e ben chiuso in cannello di vetro sigillato.

Per opera del calore ed in contatto dell'aria si decompone in sesquiossido di manganese ed in cianato di potassa. Trattato colla potassa discioglie lentamente del protossido di manganese. Può aversi in cristalli di un azzurro cupo, con acqua d'idratazione, che perdono seccandoli sull'acido solforico, il calore li scompone.

Gli acidi, quand'anche diluiti, le sciolgono con sviluppo di acido cianidrico. Ma il vero solvente del manganocianuro di potassio è il cianuro di potassio, che ne forma una soluzione gialla, atta a precipitare in viola i sali di rame, mentre i manganicianuri li precipitano in rosa.

L'acqua scioglie dapprima il manganocianuro di potassio, poi il liquido si scompone, s'intorbida e fornisce un precipitato verde, mentre viene in soluzione del cianuro potassico. Il cloro trasforma il manganocianuro di potassio discolto in manganicianuro, l'acido solfidrico non ha nessun effetto,

che non converte il manganocianuro in manganocianuro.

Manganocianuro manganopotassico, $MnCy^4,MnK^2$ — È il composto verde che si depone dalla soluzione acquosa del manganocianuro potassico, e che può essere preparato in altro maniere: cioè versando a goccia a goccia un acido in una soluzione di manganocianuro, trattando col manganocianuro un sale di manganese, versando un sale di manganese in lieve eccesso in una soluzione concentrata di cianuro di potassio, ed in fine per decantazione il precipitato ottenuto.

Può aversi cristallizzato sciogliendolo in una soluzione concentratissima di cianuro potassico, d'onde si depone per raffreddamento. Se la soluzione di cianuro non fosse abbastanza concentrata e si dovesse evaporare al calore, il manganocianuro manganopotassico si decomporrebbe in manganocianuro ed in sesquisale di manganese.

È insolubile nell'acqua, alterabile nell'aria umida, ma disseccato a 100° si conserva benissimo; è decomposto dagli acidi diluiti con sviluppo di acido cianidrico.

Manganocianuro di sodio — Contiene 8 at. d'acqua di cristallizzazione e somiglia a quello di potassio.

Manganocianuro di ammonio, $MnCy^4,2AzH^3)^2$ — Non lo ottennero in istato cristallino, come si ebbe il sale corrispondente di potassio. Eaton e Fritz, mescolando una soluzione di acetato di manganese e di cianuro di ammonio, ebbero un precipitato verdognolo, corrispondente alla formola $MnCy^4+AzH^4Cy$, il quale è forse il manganocianuro di manganoso e di ammonio $MnCy^4,(AzH^4)^2Mn$, solubile in un eccesso di cianuro di ammonio, e che o per raffreddamento o per l'aggiunta dell'alcool si depone di nuovo qual era prima.

Si hanno pure il *manganocianuro di bario* e quello di calcio facendo reagire insieme l'acetato del manganoso coi cianuri dei due metalli alcalino-terrosi.

Il *manganocianuro di piombo* è un precipitato giallo, che perde il piombo quando si tratta coll'acido solfidrico, e da cui può aversi l'acido manganocianidrico, che fino ad ora non fu descritto dai chimici.

Manganicianuri — Si formano facilmente o dall'azione del cloro sui manganocianuri, od anche da quella ossidante dell'aria, ovvero dalla soluzione nei cianuri alcalini, esposta all'aria, o dai manganocianuri che si formano col cianuro di potassio o di sodio, o di un metallo terroso-alcalino, versato in un sale di manganese, e preferibilmente l'acetato. La loro formola generale è analoga a quella dei ferricianuri e si rappresenta con $(Mn^2Cy^{12})^{iv}M^6$.

Manganocianuro di potassio, $MnCy^{12},K^6$ — Si ottiene lasciando all'aria una soluzione di cianuro di manganese nel cianuro di potassio.

Cristallizza in prismi od in tavole aundre, di colore rosso-bruno, ed è isomorfo col ferricianuro. Lasciandone i cristalli all'aria, si imbrunano, o la loro soluzione acquosa si intorbida a poco a poco (più presto quando si scalda) e depone dell'idrato nero di perossido di manganese. L'acqua ne decompone facilmente i cristalli ed il simile fa l'alcool, tantochè per averlo disciolto senz'alterazione si usa il cianuro di potassio. Gli acidi lo decompongono, svolgendone acido cianidrico; gli alcali non vi hanno azione; il solfuro di ammonio ne precipita lentamente una parte del manganese.

Quando è in soluzione acquosa precipita in azzurro il cobalto i sali ferrosi, in rosso quelli di zinco e di cadmio, in bruno quelli di piombo, in giallo-bruno i sali neutri di argento, in incarnato i sali con acido libero dello stesso metallo, e lavando questo precipitato passa al bruno.

Manganocianuro di rame — È in ottaedri di un colore rosso nero, contenenti da 4 a 4 ½ molecole di acqua di cristallizzazione, ed in prismi di un colore più chiaro e con due molecole d'acqua. Per la reazione tra l'acetato di manganese ed i cianuri di bario e di calcio si hanno i manganicianuri di questi due metalli terroso-alcalini.

CIANURO DI MERCURIO (*chim. pur.*). — Non si conosce che il cianuro mercurico, dacchè quello mercuroso, per quanto si tentasse di ottenerlo, non si venne mai in effetto. E per vero dire, allorquando si versa dell'acido cianidrico sull'ossido di mercurio al minimo, si ingenera del cianuro mercurico, e il metallo per metà rimane in istato libero. Per lo contrario, il cianuro mercurico è un corpo stabilissimo, e possiede tale tendenza a formarsi, che si può conseguirlo in invariata maniera, dacchè l'ossido di mercurio scomponga i cianuri più stabili per dargli nascimento.

Cianuro mercurico — Fu scoperto da Scheele, e si prepara in più maniere.

1° Si fa bollire per un quarto d'ora 1 parte di ferricianuro di potassio con 2 parti di solfato mercurico ed 8 parti d'acqua, si filtra, si concentra il liquido per evaporazione, ed il cianuro di mercurio si cristallizza. La reazione può essere rappresentata dall'equazione seguente:

$$\underbrace{2Fe^2Cy^6K^6}_{\text{ferricianuro di potassio}} + \underbrace{7SHgO^8}_{\text{solfato mercurico}} = \underbrace{6HgCy^2}_{\text{cianuro di mercurio}} + \underbrace{Hg}_{\text{mercurio}} + \underbrace{4SK^2O^8}_{\text{solfato di potasso}} + \underbrace{(Fe^2)^{vi}3SO^8}_{\text{solfato ferroso.}}$$

Teoricamente 100 parti di ferrocianuro richieggono 245 parti di solfato mercurico e debbono fornire 179 parti di cianuro di mercurio.

2° Si fa digerire dell'ossido di mercurio nell'acido cianidrico diluito finchè l'odore cianico sia dissipato quasi del tutto, si svapora e si cristallizza. Si avverta di non spingere troppo innanzi la saturazione dell'acido cianidrico, perchè in tal caso si avrebbero degli oscurimenti.

3° Si prendono 4 parti di azzurro di Prussia polverizzato finamente e si fanno bollire con 3 parti di ossido di mercurio in 40 parti di acqua, anche l'ossido di mercurio dev'essere macinato con molta forza.

Allorquando la materia solida che bolle acquista un colore rosso-bruno, si filtra il liquido, ed il residuo si fa bollire con nuova quantità di acqua, che poi si unisce al primo filtrato, e si svapora a cristallizzazione.

Il cianuro di mercurio è in prismi di base quadrata, appartenenti al sistema dimetrico, neutri, incolori, trasparenti, talvolta anche opachi, inalterabili all'aria. Ha sapore metallico nauseoso, è solubile in 8 parti d'acqua, alquanto solubile nell'alcole acquoso ed insolubile affatto nell'assoluto. Possiede azione venefica in alto grado. Esposto al calore in istato di perfetta secchezza, si imbrona, si ammollisce e si risolve ne' suoi componenti, cioè in mercurio e cianogeno, tranne che una parte di questo si converte in paracianogeno (e in maggior copia quanto più cresce la temperatura), il quale rimane fisso in forma di una materia amorfa e bruna, contemporaneamente una tenue porzione di cianuro si sublima inalterata. Se poi contiene cloruri, si scompone diversamente e forniscono mercurio metallico, acido cianidrico, anidride carbonica ed ammoniaca.

Allorquando perfettamente secco è tenuto in atmosfera di gas cloro e nello scuro, non soggiace a decomposizione; portandolo al sole fornisce, a termine di alcuni giorni, del cloruro di mercurio ed un olio liquido giallo che fu analizzato da Ilaire e Stenhouse e porta il nome di olio cloracianico. Qualora poi vi intervenga l'acqua, il cloro lo decompone anche nello scuro con formazione di sublimato corrosivo e di cloruro di cianogeno.

Una mescolanza di spoglierite di calce col cianuro di mercurio in soluzione acquosa, dapprima è limpida, incomincia a spandere dei fiocchi bianchi a cui succede una violenta effervescenza con sprigionamento di azoto, di anidride carbonica insieme ad un poco di cianogeno, non si formano nè acido cianico, nè acido cianurico.

Il bromo a temperatura ordinaria lo decompone con sviluppo di calore notevole e ne ingenera del cianogeno e del bibromuro di mercurio. L'iodio si comporta come il bromo, perfino a freddo, quando gli è mescolato insieme, e ne ne ha del protoiodure di mercurio e dell'iodure di cianogeno.

Distillandolo con un quarto in peso di zolfo, la materia si fonde, fornisce gas azoto, cianogeno e vapore di solfuro di carbonio, poscia diventa nerobruna e trabocca e lascia un residuo nero insolubile nell'acqua, il quale, quando sia scaldato più forte, sprigiona altro azoto, cianogeno, vapori di solfuro di carbonio e di cinabro, lasciando un solfocianato mercuroso di un giallo chiaro, il quale, scaldando di più il fuoco, si sublima in parte in una massa cristallina gialla e tavolata trasparente, mentre per un altra parte, ed è la maggiore, si risolve in cianogeno ed in solfuro di mercurio.

Scaldando il cianuro di mercurio col bolore a blando calore, dà origine ad un sublimato bianco, come fu osservato da Cenedella, il quale possiede odore pungente, si decompone coll'acqua in acido fosforico e cianidrico e risulta che ne un cianuro di fosforo. È di preparazione malagevole, perchè facilmente produce uno scoppio.

Gli acidi solforico e nitrico diluiti non decompongono il cianuro di mercurio, ma lo scompone l'acido solforico concentrato scaldando, e gli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico e solfidrico, che ne producono dell'acido prussico.

Coll'acido solforico diluito e il ferro dà origine ad acido prussico, a solfato di ferro ed a mercurio libero, dagli alcali ond'è asterato neppure per bollitura, dalle soluzioni acquose dei bisolfuri alcalini è trasformato in solfocianato alcalino ed in solfuro di mercurio, scaldato col solfo ammonico, ingenera del cianuro d'ammonio e del sublimato corrosivo che si combinano insieme.

Facendo digerire dell'ossido di mercurio nella soluzione acquosa del cianuro, quello vi si scioglie in copia considerevole, il liquido possiede reazione alcalina e depone cristalli aghiformi di cianuro di mercurio, poco solubili nell'acqua fredda, meglio nella calda, alquanto nell'alcole acquoso. Tale composto sarebbe rappresentato dalla formola $Hg^2 Cy^2O$.

In complesso è tale l'affinità del mercurio pel cianogeno, che l'ossido di mercurio decompone tutti i cianuri, perfino quello di potassio, svolgendone dalla potassa caustica.

Combinazioni del cianuro di mercurio. — Il cianuro di mercurio manifesta in alto grado la tendenza di combinarsi con altri sali, dando origine a composti definiti cristallini e solubili. Si preparano comodamente mescolando in una soluzione comune i due sali costituenti e svaporando fino a cristallizzazione, ma si possono anche preparare, come notò Geuther, facendo sciogliere un dato sale, come sarebbero cloruro di mercurio, iodure di mercurio, ecc., in una soluzione di doppio cianuro mercurico potassico, mercurico sodico. Geuther fu iodure

da ciò a considerarli siccome combinazioni di un doppio cianuro con un sale di mercurio, di modo che il composto $HgCy^2 KCl$ dovrebb'essere rappresentato dalla formola $Hg^2Cy^2,HgCl^2$. Tale supposizione è corroborata dal modo con cui si comportano a fronte degli acidi deboli, i quali ne svolgono dell'acido cianidrico, mentre sappiamo che il cianuro di mercurio solo non è decomponibile dagli acidi stessi.

Combinazioni del cianuro di mercurio con cloruri. — Se ne ha un numero considerevole, ne accenneremo succintamente.

Col *cloruro di potassio* cristallizza in lequammette incolore, solubili nell'acqua e nell'alcole e aventi la formola $HgCy^2 KCl$.

Col *cloruro di sodio* è in aghetti piatti e delicati, solubili nell'acqua e nell'alcole: formola

$$HgCy^2,NaCl$$

Col *cloruro di bario* cristallizza in prismi obliqui, solubilissimi ed efflorescenti: formola

$$(HgCy^2)^2 BaCl^2 + 4H^2O$$

Col *cloruro di stronzio* dà origine ad un sale cristallizzabile in aghetti delicati e solubilissimi: formola $(HgCy^2)^2,SrCl^2 + 6H^2O$.

Col *cloruro di calcio* produce aghetti efflorescenti e solubilissimi: formola $(HgCy^2)^2,CaCl^2 + 6H^2O$.

Col *cloruro di magnesio* cristallizza in aghetti solubilissimi ed alquanto deliquescenti: formola

$$(HgCy^2)^2,MgCl^2 + 4H^2O$$

Col *cloruro ammonico* ingenera il composto

$$HgCy^2,AzH^4Cl,$$

il quale è in aghetti delicati, solubili nell'acqua e nell'alcole, dall'acqua madre del sale precedente cristallizza in lamine triangolari un altro doppio sale $HgCy^2,4(AzH^4Cl)$.

Col *cloruro di zinco* produce prismi dritti ed efflorescenti, solubili nell'acqua: formola

$$(HgCy^2)^2,ZnCl^2 + 6H^2O$$

Col *cloruro di manganese* cristallizza in prismi a quattro facce, solubilissimi: $(HgCy^2)^2,MnCl^2 + 6H^2O$.

Col *cloruro di cobalto* si depone in cristalli mammellonari di un giallo rosaceo: formola

$$HgCy^2,2CoCl^2 + 4H^2O$$

Col *cloruro di nicolo* dà un sale deliquescente di un azzurro verdognolo: $HgCy^2,NiCl^2 + 6H^2O$.

Col *cloruro mercurico* cristallizza in prismi di quattro facce inalterabili a l'aria: $Hg^2Cy^2 HgCl^2$.

Col *percloruro di stagno* si unisce formando un composto che cristallizza confusamente: col *protocloruro di stagno* si scompone in acido cianidrico e in un misto bruno di ossido stannico e di mercurio metallico.

Combinazioni coi bromuri. — Unendosi col *bromuro di potassio* cristallizza in pagliuole perlacee solubili in 1,34 parti d'acqua a 10°, ed in meno di una parte di acqua bollente: formola $Hg^2Cy^2,2KBr$.

Si unisce pure al *bromuro di sodio*, deponendosi in lunghi aghi piatti e solubilissimi: $HgCy^2,NaBr$.

Col *bromuro di bario* forma il composto

$$(HgCy^2)^2,BaBr^2 + 6H^2O,$$

il quale è in pagliuole quadrate, molto splendenti e solubilissime, col *bromuro di stronzio* forma pagliuole bianche efflorescenti e solubili, aventi una formola somigliante alla precedente.

Col *bromuro di calcio* dà nascimento ad un sale solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, e che ha la formola $HgCy^2)^2 CaBr^2 + 5H^2O$.

Combinazioni cogl'iodari. — Coll'*iodure di potassio* produce pagliuole incolore, perlacee, facilmente solubili, della formola $HgCy^2,KI$.

Col *iodure di sodio* forma dei prismi delicati, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole, che perdono l'acqua di cristallizzazione a 100°, decomponibili dagli acidi minerali, che ne svolgono acido cianidrico e ne precipitano iodure di mercurio.

Col *iodure di bario* dà nascimento ad un sale doppio, cristallizzabile in tavole quadrate:

$$(HgCy^2)^2,BaI^2 + 4H^2O.$$

Coll'*iodure di stronzio* depone similmente cristalli in tavole quadrate: $(HgCy^2)^2SrI^2 + 6H^2O$.

Coll'*iodure di calcio* cristallizza in aghetti setacei, uniti a ciuffi, solubilissimi:

$$(HgCy^2)^2CaI^2 + 6H^2O$$

Combinazioni del cianuro di mercurio con altri cianuri. — Col *cianuro di potassio* cristallizza in ottaedri incolori, inalterabili all'aria e solubili nell'acqua: $HgCy^2 2KCy$.

Col *cianuro di sodio* cristallizza pure in ottaedri somiglianti a quelli del doppio cianuro precedente.

Coi *sali di zinco e di piombo* forma dei precipitati bianchi contenenti un doppio cianuro ed insolubili nell'acqua.

Combinazione del cianuro di mercurio con ferrocianuro. — Si conosce una combinazione col *ferrocianuro di potassio*, la quale è un composto giallo pallido, cristallizzabile in tavole romboidi, e che si ottiene mescolando soluzioni mediocremente concentrate dei due sali, ed agitando il liquido. Ne precipita dell'idrato ferrico e del mercurio, onde il liquido si filtra e poi si concentra per avere il doppio sale cristallizzato. Formola

$$FeCy^6K^4,3HgCy^2 + 4H^2O$$

Combinazioni del cianuro di mercurio coi solfocianati. — Buchner ottenne composti del cianuro di mercurio coi solfocianati di potassio, bario, calcio e magnesio.

Col *solfocianato potassico* si ha un doppio sale evaporando una mescolanza dei due corpi costituenti; cristallizza in grosse lamine od in aghi, è poco solubile nell'acqua fredda, ma solubilissimo nella bollente, ed è rappresentato dalla formola

$$HgCy^2,4CyKS$$

Col *solfocianato di barite* si ottiene cristallizzando in tavolette perlacee $HgCy^2 \cdot 2CyBaS^2$.

Col *solfocianato di calce* si formano pagliuole splendenti $HgCy^2 \cdot 2CyCaS^2$.

Col *solfocianato di magnesia* si ottiene in polvere cristallina.

Combinazioni coi nitrati. — Il *nitrato d'ossido* forma col cianuro di mercurio un composto cristallizzato in prismi scolorati che hanno l'aspetto di lunghi aghi delicati, poco solubili nell'acqua fredda, solubilissimi nella calda fin bolle al di sopra di 100°, e che scoppiano scaldandoli più forte

$$Hg(CyO)^2Ag + 2H^2O$$

Il *nitrato di mercurio* si combina cuocendo col cianuro del detto metallo depositando il doppio composto in pagliuole perlacee od in prismi incolori.

Combinazioni cogli ipoazotiti. — Quando si mescola l'*ipoazotito di potassa* sciolto in acqua con una soluzione di cianuro di mercurio, equivalente per equivalente, e si evapora col vuoto si ha un doppio sale in grossi prismi e della formula $Hg(Cy)^2 \cdot 5NO^2K^2$.

Combinazioni coi cromati. — Il *cromato neutro di potassa* mescolato a parti uguali col cianuro di mercurio in soluzione e evaporando fornisce il doppio sale $(HgCy^2)^2 \cdot CrK^2O^4$ cristallizzato in grosse lamine di un giallo chiaro e molto solubili, altri le dicono poco solubili. Gmelin lo preparò facendo bollire del cromato mercurico basico con una quantità equivalente di cianuro mercurico potassico in soluzione acquosa.

Un altro doppio sale della formula

$$(HgCy^2)^4 \cdot 3CrK^2O^4$$

si ottiene allorchè si mette a evaporare spontaneamente una mescolanza di 1 parte di cromato di potassa e 3 parti di cianuro di mercurio. Dapprima si depone del solo cianuro di mercurio, indi si formano cristalli rossi del doppio sale. Variando le 2 parti di cianuro di mercurio in cambio di 3 si minora la proporzione del cianuro che si depone da solo.

Il *cromato d'ossido* può averne combinato calcando col cianuro di mercurio, quando si mescoli una soluzione del sale precedente, continuando finchè si abbia precipitato. Se scalda ad ebollizione, si aggiunge quanto basta di acido nitrico per sciogliere ogni cosa e si lascia raffreddare: cristallizza in magnifici aghi rossi il composto $HgCy^2 \cdot CrO^4Ag^2$.

Combinazioni cogli acetati e coi formiati. — Coll'*acetato di soda* non si ottiene che una sola volta il composto $HgCy^2 \cdot 2C_2H_3NaO^2 + 2H^2O$ lasciando evaporare l'acqua madre della soluzione dei due sali.

Col *formiato ammonico* fornisce prismi triangolari, contenenti $HgCy^2 \cdot 2CH_3AzH^4O^4$, col *formiato potassico* di origine ad un corpo cristallizzato in lequamente splendenti della formula

$$HgCy^2 \cdot 2CHKO^2$$

Il cianuro di mercurio si combina pure cogli idrocalcoli, formando dei composti speciali di cui è tenuto discorso nella storia di ciascun alcaloide.

CIANURO DI NICCOLO (*chiam. pen.*). — Non si conosce che il cianuro $NiCy^2$ il quale si prepara precipitando un sale di nicchio con un cianuro solubile, oppure acetato di nicchio coll'acido cianidrico.

È un precipitato di un verde di pomo chiarito, il quale dopo la disseccazione ha l'aspetto di una massa di colore verde giallognolo durissima, fragile e di frattura concoide, contenente, secondo Rammelsberg 3 molecole di acqua per 2 di sale (19 per 100 di acqua), la quale non perde che scaldandolo tra 180 e 200°. In tal caso posto in tubo chiuso e scaldato più forte, produce un fenomeno di una incandescenza, svolgendo dell'azoto e del cianogeno e lasciando un residuo di nicchio metallico e di carbone di cianuro.

Cianuri doppi di nicchio e di altri metalli. — Furono studiati da Rammelsberg e da Rabard. Si ottengono facilmente quelli che hanno un metallo alcalino od alcalino terroso, sciogliendo in taluno dei cianuri di questi metalli il cianuro di nicchio e evaporando e concentrando per avere i cristallizzati. Sono poco stabili, aggredati con un acido forte svolgono acido cianidrico e danno un precipitato di cianuro di nicchio. Mescolando le loro soluzioni coi sali solubili dei metalli pesanti, se ne hanno dei precipitati che sono doppi cianuri del nicchio e di un altro metallo pesante.

Cianuro di nicchio e di potassio, $NiCy^2 \cdot 2KCy + H^2O$. — Si prepara sciogliendo il cianuro od il solfuro di nicchio, precipitati di recente, in una soluzione di cianuro di potassio e evaporando fino a cristallizzazione.

Si può preparare ancora scaldando al rosso non intenso, sotto strato che si tiene coperto, una mescolanza di prussiato giallo e di nicchio metallico, ambedue in polvere finissima. Si ricava con acqua calda la massa e si filtra e dal liquido concentrato convenientemente si ha il sale cristallizzato. Si noti che l'acqua versata su residuo della materia calcinata sprigiona una quantità notevole di idrogeno.

Il *doppio cianuro di nicchio e potassio* cristallizza in lunghi prismi romboidali trasparenti e di colore giallo, contenenti una molecola d'acqua che perdono a 200°. Talvolta contengono sole una mezza molecola d'acqua perduta la quale divengono pallidi ed opachi. Il sale anidro scaldato al calor rosso si fonde e poi si scompone a poco a poco.

In soluzione acquosa gli acidi diluiti ne precipitano del cianuro di nicchio.

Cianuro di nicchio e di sodio,

$$NiCy^2 \cdot 2NaCy + 3H^2O.$$

— Si ottiene precipitando il cianuro di nicchio e di calcio col mezzo del carbonato di soda. Cristallizza

in prismi romboidali stretti, trasparenti e gialli, che divengono opachi e di un bianco grigiognolo a 100°, perdendo l'acqua di cristallizzazione, a maggiore temperatura si decompone più facilmente che il sale corrispondente di potassio.

Cianuro di nicelo e d'ammonio, $NiCy^2,2AzH^4Cy$. — Si prepara sciogliendo il cianuro di nicelo col cianuro d'ammonio e lasciando evaporare a ciò la soluzione. È molto instabile e tende a decomporsi in cianuro, ammonico che cristallizza ed in cianuro di nicelo che rimane come residuo.

Cianuro di nicelo e di bario, $NiCy^2,BaCy^2$. — È in lunghi cristalli gialli e trasparenti, che perdono 20 per 100 d'acqua al calore, ritenendone tuttavolta una data quantità, di cui non si spogliano se non decomponendosi.

Cianuro di nicelo e di calce, $NiCy^2,CaCy^2$. — È in cristalli di un giallo cupo, che pel calore perdono 30,60 per 100 di acqua di cristallizzazione, ritenendone tuttavolta una data quantità, che non imprigionano se non decomponendosi.

Cianuro di nicelo e cobalto. — È un precipitato di colore rosso pallido il quale si forma versando un sale di cobalto in una soluzione di nicelo e potassio.

Cianuro di nicelo e rame. — È un precipitato verde di pisno, che si ha con un sale rameico ed il cianuro di nicelo e potassio.

Cianuro di nicelo e di ferroso. — È un precipitato bianco, che si ottiene come il precedente, tranne che si adopera un sale ferroso.

Cianuro di nicelo e piombo. — Precipitato di polvere gialla e cristallina, che si depone dall'acetato di piombo, a cui si aggiunge una soluzione di cianuro di nicelo e potassio.

CIANURO DI PLATINO (*chim. gen.*). — Se ne conoscono tre, uno dei quali, il protocianuro $PtCy^2$, si può ottenere in istato di libertà. Gli altri due, cioè il sesquicianuro Pt^2Cy^3 e il percianuro $Pt^{iv}Cy^4$, si ammette che esistano in parecchi cianuri doppi di platino. È da avvertire tuttavolta che, rispetto al sesquicianuro, si dubita da parecchi chimici se veramente esistesse, dappoichè si venne ad interpretare diversamente da quanto si era fatto le formole di quei doppi cianuri (platicianuri) nei quali per l'addietro fu considerato come parte costituente.

Protocianuro di platino, $PtCy^2$. — Si prepara in più modi: 1° calcinando a calore temperato ed in istorta di vetro il platinocianuro di mercurio, 2° ovvero calcinando a secco una mescolanza di bicloruro di mercurio e di platinocianuro di potassio, finchè si manifesti rameno, indi sciogliendo il residuo con acqua bollente per disciogliere il cloruro di potassio formatosi, e calcinando la parte non disciolta nell'acqua, ad espellerne il cloruro mercurioso, 3° aggiungendo dell'acido solforico concentrato al platinocianuro di potassio, con che la mescolanza si scalda, e quando la reazione è a termine, lacerando con acqua per togliere le parti solubili, 4° scaldando a circa 300° il platinocianuro d'ammonio, il quale per opera del calore sprigiona cianuro d'ammonio e fornisce protocianuro di platino fusa, 5° facendo bollire dell'acido platinocianidrico col acido nitrico, il quale distrugge gli elementi dell'acido cianidrico, lasciando il protocianuro di platino inattaccato.

Il primo processo si deve a Doebereiner, il secondo ed il terzo a Knop e Schnedermann, i due ultimi a Schaffarik.

Il protocianuro di platino, quando è preparato di recente, ha colore giallo verdognolo, o giallo di zolfo, conforme al modo con cui fu ottenuto, secco ha colore di ruggine. Se poi si prepara per l'azione dell'acido nitrico su acido platinocianidrico, è in cristalli di color giallo, perdendosi con quelli del sale d'ammonio. È insolubile nell'acqua, negli acidi e negli alcali, solubile quando è in istato umido nei cianuri alcalini, ingenerandosi dei platinocianuri. Scaldandolo all'aria prende fuoco e lascia un residuo di platino metallico il quale conserva la forma dei cristalli se il cianuro era in istato cristallino.

Analizzandolo si ottennero risultati molto diversi, secondo il metodo seguito per prepararlo, essendosi trovato da 78 a 79 per 100 di platino (Doebereiner); 71,7 (Quadrat), 71,8 (Knop e Schnedermann), da 75,24 a 77,16 (Schaffarik).

Gerhardt suppose che il cianuro platinoso non avesse la formola attribuitagli di sopra, ma si dovesse considerare come un platinocianuro platinico $(PtCy^2)^2Pt^{iv}$, altri credettero che il prodotto consistesse realmente di protocianuro imbrattato di sali eterogenei, che i lavacri non possono togliere, comunque sia, ci basti avvertire che la quantità di platino trovata da Doebereiner nel prodotto da lui preparato ed analizzato è approssimativa a quella che richiede la formola $PtCy^2$, poichè il carico ne esigerebbe 79,2 per 100.

Platinocianuri. — Composti i quali possono riguardarsi tanto quali combinazioni del protocianuro di platino con altro cianuro metallico $PtCy^2,2MCy$, quanto come resultanti dalla formazione di un radicale bisatomico $\overset{\cdot\cdot}{PtCy^2},2\overset{\cdot}{M}e$. Comunemente i chimici concordano con l'ultima ipotesi, considerando alla stabilità notevolissima di tali composti.

Si preparano in generale, quanto ai solubili, sciogliendo il protocianuro di platino in un cianuro alcalino, ed il protocianuro in un eccesso di cianuro alcalino, ovvero il protocianuro in un alcali con l'aggiunge dell'acido cianidrico: quanto agli insolubili, si hanno per via di doppia decomposizione.

Quelli dei metalli alcalini e terrosi alcalini, compreso il magnesio, sono solubili nell'acqua; gli altri

vi sono e insolubili e lentamente solubili. I platinocianuri solubili cristallizzano con grande bellezza e varietà di colori, sebbene siano scoloriti nelle soluzioni. Precipitano in azzurro di smalto coi sali mercurosi, in bianco coi sali mercurici ed in fiocchi azzurri coi sali rameici. Sono stabilissimi, quasi come i ferrocianuri, nella forza con cui ritengono il platino impegnato nella combinazione, tanto da sottrarlo alle reazioni comuneie, resistono all'acido nitrico ed al cloridrico concentrato perfino a bollitura, ma sono decomponibili per digestione coll'ossido di mercurio, ed all'acido solforico concentrato e bollente cedono appena un poco di platino.

Acido platinocianidrico, $PtCy^4.H^2$. — Si prepara decomponendo coll'acido solfidrico il platinocianuro di rame o quello di mercurio sospeso nell'acqua, si filtra il liquido, si evapora a secco, si ripiglia con una miscelanza di alcole e di etere e si fa evaporare di nuovo, con che rimane in cristalli prismatici e idratati di un nero azzurro se l'operazione fu lenta, e giallo-verdi, con splendore ora di rame, ora di oro, quando fu rapida. Esponendolo all'aria assorbe l'umidità, passa al giallo e cade in deliquescenza (Quadrat).

Wenzlaky l'ottiene decomponendo il platinocianuro di bario con acido solforico diluito, filtrando, evaporando a secco, ripigliando con molto d'alcole e d'etere e compiendo l'evaporazione al disopra dell'acido solforico. Risulta in cristalli prismatici di notevole lunghezza, del colore di cinabro, con iridescenza azzurrina sulle faccie prismatiche. Esposto all'aria, ne attira l'umidità, acquistando l'aspetto di quello ottenuto col metodo precedente.

L'acido platinocianidrico scaldandolo a 100° si fa giallo, poi bianco, e può sopportare un calore di 140° senza decomposizione, al di là si risolve in acido cianidrico ed in protocianuro di platino. È solubile nell'acqua e nell'alcole, formando soluzione incolora. Possiede reazione acida, decompone i carbonati con effervescenza, si combina rapidamente coll'ammoniaca colorandosi di giallo. È decomposto dall'acido nitrico, che ne separa del protocianuro di platino.

Platinocianuro di potassa $PtCy^4,K^2+3H^2O$. — Fu scoperto da Gmelin, il quale l'ottenne fondendo del cianuro e del ferrocianuro di potassa col platino metallico, onde si comprende come i crogiuoli del detto metallo siano fortemente intaccati dai cianuri alcalini quando vi si fondono dentro.

Per prepararlo si hanno più metodi. 1° Si prende della spugna di platino, che si unisce con peso eguale di ferrocianuro di potassio, scaldando fino al rosso nascente in tubo di vetro o crogiuolo di porcellana. Il calore non deve essere troppo debole, perchè il ferrocianuro rimarrebbe indecomposto, nè troppo forte, perchè il sale di platino ne sarebbe alterato. Si scantona con acqua la materia, si filtra e si evapora a blando calore; si decanta il liquido caldo dai primi cristalli deposti, che sono di ferrocianuro di potassio, e si pone a raffreddare acciocchè cristallizzi il sale di platino. Questo si raccoglie, si preme fra carta bibula e si fa cristallizzare per averlo puro (Gmelin).

2° Kane l'ottiene riducendo per via del calore il percloruro di platino a protocloruro, sciogliendo questo nel cianuro di potassio fino a saturazione, filtrando, evaporando e ponendo a cristallizzare. Siccome nell'acqua madre rimane molto sale di platino sciolto per opera del cloruro di potassio formatosi nella reazione, e convenendo di estrarlo, si procederà come segue: si evaporano le acque madri e loro si aggiunge dell'acido solforico in eccedenza, se ne svolge dell'acido cloridrico e si depone un precipitato gommoso di protocianuro di platino, si dilunga con acqua e si raccoglie su filtro il precipitato, il quale, lavato che sia, dev'essere ridisciolto in soluzione bollente di cianuro di potassio, sostenendo la bollitura finchè non si svolge più ammoniaca.

Si evapora il liquido, o quando sia concentrato a sufficienza si pone a raffreddare finchè cristallizzi il sale.

3° Meillet consiglia di versare a goccia a goccia una soluzione concentrata di percloruro di platino in altra parimenti concentrata di cianuro di potassio, continuando finchè si forma precipitato. Se scalda a bollitura, si svolge azoto e carbonato d'ammoniaca; il percloruro di platino si riduce in protocloruro e si scioglie, e dal liquido che si raffredda si ha il sale cristallizzato.

4° Se trattasi del cloroplatinato d'ammoniaca con potassa caustica, o si scioglie la mescolanza in una soluzione concentrata e bollente di cianuro di potassio, continuando a bollire finchè si svolge ammoniaca, si filtra, e dal liquido che si raffredda si ottiene il sale in lunghi aghi di perfetta purezza. L'aggiunta della potassa è allo scopo d'impedire che si formi del cianuro d'ammonio, d'onde si formerebbe del platinocianuro d'ammonio e potassio (Martius).

Il platinocianuro di potassio cristallizza in lunghi prismi gialli per trasparenza, ed azzurri per riflessione, con predominio delle faccette appartenenti al prisma verticale *m* e dell'ottaedro primitivo *b* ½. L'inclinazione delle faccie è

$$m \quad n = 97°,\ b\,{}^1/_2 \quad m = 122°.$$

I cristalli contengono 12,4 per 100, ossia 3 molecole di acqua che perdono a 100°, dapprima imbiancando, poi ingialliendo, a calore più elevato rivestono bianchi e poi si fondono in una massa giallo-grugnuola che s'arrampica alle pareti del vaso, qualora i cristalli si scaldino anidri, fuori del contatto dell'aria, non si scompongono che tra 400 e 600°. Esponendoli nell'aria umida sfiorisce e divengono

opache e rosse. Sono solubilissime nell'acqua calda, donde cristallizzano in parte per raffreddamento, si sciolgono pure nell'alcole e nell'etere, ma meno copiosamente.

Allorquando si trattano con una quantità di acido solforico concentrato non sviluppano acido cianidrico, ma scaldando la soluzione si svolge un gas che arde di fiamma azzurra, e che si crede essere di carbonio, mentre si depone del protocianuro di platino in fiocchi gialli. La decomposizione avviene ancora se si aggiungano un poco d'acqua tanto da produrre una temperatura elevata, se l'acqua è molta non si produce protocianuro di platino. Se furono usati con uguali pesi d'acido solforico e di acqua e poi si evaporò, si ha una massa bianca di color giallo. Calcinando nitrico formano del nitro ed una materia gelatinosa, scolorita e trasparente.

Gli agenti d'ossidazione come il clorato e cromato di potassa, il perossido di piombo, trasformano il platinocianuro in platinicianuro, se si adoperano acquosi e bollenti, cloro, il bromo e l'iodo fanno l'istessa cosa, tranne che il platinicianuro formatosi rimane combinato col cloruro, bromuro e ioduro di potassio rispettivo, e nelle proporzioni di una molecola del sale stesso per 3 del sale platinoso.

Quando è in soluzione precipita se bisogna i sali mercurosi e mercurici, e condensano che il sale di mercurio non si trovi in eccedenza; quando si adopera cianuro mercurico in eccesso, il precipitato è di un bel giallo, e la reazione riesce tanto sensibile, che se ne trae partito per isolare il platinocianuro.

Il platinocianuro di potassio si combina direttamente cogli altri platinocianuri, formando dei sali doppi, i quali hanno colore più cupo di ciascuno dei componenti, e che trattati coll'acido cloridrico per ebollizione si decompongono e si trasformano in platinocianuri.

Platinocianuro di sodio, $PtCy^4,Na^2+4H^2O$ — Si prepara facendo bollire il platinocianuro di rame col carbonato di soda, e cristallizza in ampie cristalli appartenenti al sistema monoclino.

Platinocianuro ossido potassico $PtCy^4,NaK+6H^2O$ — Si prepara e decomponendo il platinocianuro di rame con un misto di carbonato di soda e di potassa, ovvero facendo cristallizzare dall'acqua una miscelanza ad equivalente eguale dei platinocianuri di potassio e di sodio. Le cristalli appartengono al sistema monoclino, sono per trasparenza e di un azzurro d'acciaio per riflessione, con fluorescenza di un verde gialognolo.

Platinocianuro di ammonio, $PtCy^4,(NH^4)^2$ — Si prepara e sciogliendo del platinocianuro di platino nel cianuro di ammonio e sottoponendo acido platinocianidrico al gas ammoniaco secco, mentre l'ammoniaca in eccedenza, e decomponendo il platinocianuro di potassio nel solfato ammonico, e finalmente precipitando una soluzione di platinocianuro di bario con una mescolanza di ammoniaca e di carbonato ammonico. Dei sali ed evaporando lentamente il filtrato (Schaffarik).

Preparato coll'ultimo metodo cristallizza in grossi aghi di un colore giallo cedrino, e presentano una fluorescenza azzurra notevolissima. Contengono 2 molecole di acqua di cristallizzazione che perdono per metà diventando bianchi ed opachi allorchè si tengono sotto campana con calce, in cui si fa cadere a goccia a goccia dell'ammoniaca. Così abbandonati, riprendono il colore di prima quando si espongono all'aria, da cui assorbono umidità; scaldandoli a 100° rimangono anidri ed appariscono di un bianco latteo.

Sono solubili nell'alcole e la loro soluzione alcoolica, trattata sotto campana con acido solforico, fornisce dei cristalli di un azzurro d'acciaio splendenti e solubilissimi, che si arrampicano sulle pareti del vaso fino ad uscirne fuori, posti sul vetro pigliano il colore aranciato, ed in allora sono solubili nel proprio peso di acqua e pochissimo nell'alcole.

Il platinocianuro d'ammonio trattato col cloro si trasforma in platinicianuro.

Platinocianuro di bario $PtCy^4,Ba$ — Si prepara e precipitando il platinocianuro di rame coll'acqua di barita, togliendo col gas carbonico l'eccesso della barita, filtrando e concentrando a cristallizzazione e decomponendo il platinocianuro di potassio (ottenuto in precedenza di acqua) con una quantità equivalente di acido solforico, riprendendo con un misto di alcole e di etere, filtrando e saturando ad ebollizione col carbonato di barite, e finalmente, scaldando con acqua verso i 100° una mescolanza di 1 parte di protocloruro di platino e 3 parte di carbonato di barite, mentre nel liquido si fa passare una corrente di acido cianidrico, finchè si sviluppi del gas carbonico, si filtra e si evapora.

Se ha in grossi cristalli talvolta molto lucenti appartenenti al tipo ortorombico, della densità di 2,054, verde allorchè si guardano nel verso dell'asse principale, e di un giallo cedrino osservato nella direzione perpendicolare all'asse. L'acqua ne scioglie 1/[illegible], del proprio peso a 16° e notevolmente per ebollizione. Contengono 13,3 per 100 di acqua, la quale perdono totalmente a 100°.

Platinocianuro di stronzio $PtCy^4Sr+5H^2O$ — Si prepara e saturando acido platinocianidrico ovvero decomponendo il platinocianuro di rame con acqua di stronziana e procedendo come si dice per la preparazione del sale corrispondente di bario. Si presentano talvolta trasparenti e talvolta opachi, che pigliano un bel verde allorchè si espongono all'aria. Tenuti al disopra dell'acido solforico per 24 ore, acquistano uno splendido porporino simile a quello della soluzione di permanganato di potassa. Hanno un lustro metallico di un verdemare alla superficie; to-

gliendoli dall'aria secca e portandoli nell'aria comune ripigliano l'aspetto primitivo. Si spiegano i descritti mutamenti di tinta ammettendo che, posti all'aria quando si traggono dal liquido da cui cristallizzarono, perdono una parte dell'acqua di cristallizzazione e appaiono violacei, messi poi sotto campana con acido solforico, ne perdono un altra quantità e passano al porpora, finalmente riposti all'aria ripigliano l'acqua della seconda perdita e ritornano al viola.

Scaldandoli a 100° divengono totalmente opachi, e di colore più arancio che i sali corrispondenti di bario, perdendo alla superficie il lustro dorato e acquistando dei riflessi azzurri. Portando il calore a 150° rimangono anidri e interamente bianchi, caso nel quale sono sensibilissimi all'umidità, bastando una tenuissima cosa d'acqua per volgerli al nero porpora.

Platinocianuro di stronzio e potassio,

$$(PtCy^4)^2,SrK^2$$

Si prepara coll'unione diretta dei due sali costituenti, ed è in cristalli del tipo clinorombico, di color giallo, ed iridati alla superficie.

Platinocianuro di calcio, $PtCy^4,Ca + 5H^2O$. — Per ottenerlo si tratta colla calce caustica il platinocianuro di rame, si filtra, si satura col gas carbonico la calce eccedente, si concentra e si fa cristallizzare.

È in forma di aghetti sottili, di un colore giallo-cedrino e giallo-verde alla luce trasmessa, ed azzurro per riflessione, e con isplendore diamantino. È isomorfo come il sale corrispondente di bario. Scaldandolo a 140° perde 20.44 per 100 di acqua, ossia 5 molecole. È solubilissimo nell'acqua.

Platinocianuro di calcio e di potassio,

$$(PtCy^4)^2CaK^2.$$

Si forma per l'unione diretta dei sali costituenti, ed è di colore dorato.

Platinocianuro di magnesio, $PtCy^4,Mg$. — A prepararlo si precipita col solfato di magnesia il platinocianuro di bario, si filtra, si svapora a secco, si ripiglia il residuo con una mescolanza bollente di alcole e di etere, e si mette la soluzione a svaporare. In cambio del platinocianuro di bario si può far uso di quello di potassio, procedendo come fu detto di sopra.

Si depone in prismi di base quadrata, spesse volte molto a rosetta, che paiono rossi per trasmissione, mentre per riflessione le facce sono di un verde brillantissimo, e gli estremi sembrano azzurri e porporini. Contengono 7 molecole di acqua di cristallizzazione, una delle quali perdono tra 40 e 50°, trasformandosi in un idrato di un giallo splendente, il quale si può anche conseguire facendo cristallizzare il sale da una soluzione tenuta calda a 88°, ovvero da una soluzione idroalcoolica posta sotto campana al di sopra dell'acido solforico.

A 100° perde ancora 4 molecole di acqua e si fa tutto bianco, fra 166 e 222° (1) diventa azzurro e ripassa al giallo. Allorchè si prende una certa quantità del sale anidro, ed altra del sale a 7 molecole di acqua, ambedue pulverizzati, e si stratifica il primo al di sopra del secondo, si formano tre strati, giallo quello di sopra e quello di sotto, e bianco quello di mezzo. Lo strato bianco è di sale con 2 molecole di acqua, il superiore è di sale anidro, e l'inferiore di sale a 6 molecole d'acqua.

È solubilissimo nell'acqua, formando una soluzione quasi incolora.

Platinocianuro di magnesio e di potassio,

$$(PtCy^4)^2,K^2Mg + 7H^2O.$$

Hadow l'ottenne una volta insieme col sale di magnesia, evaporando a secco una mescolanza di soluzioni di solfato magnesico e di platinocianuro di potassio, e ripigliando il residuo con alcole debole in cambio dell'alcole con etere. I cristalli possedevano un rosso più pallido del precedente, con un lustro di azzurro di acciaio per riflessione. Perdettero a 100° una parte dell'acqua combinata e il resto a più forte calore. Non si potè farla cristallizzare di nuovo, senza che fosse accompagnata da un eccedenza di platinocianuro di magnesio, e la soluzione satura, agitata, fatta raffreddare rapidamente, diede divisi i sali costituenti del composto.

Platinocianuro di cerio, $PtCy^4Ce + 6H^2O$. — Si prepara come il sale di magnesia, cioè mescolando del solfato cerioso col platinocianuro di bario, filtrando, evaporando a secco in bagno maria, ripigliando il residuo coll'alcole caldo, svaporando di nuovo, sciogliendo nell'acqua e facendo cristallizzare.

È in prismi di color giallo fortemente fluorescenti, di un azzurro cupo nella superficie splendente, e di un giallo-verdo visti lungo gli assi. Non s'altera all'aria, perde metà dell'acqua tenuta sull'acido solforico, scaldandolo non si disidrata completamente senza decomporsi. Dalla soluzione alcoolica si depone in cristalli bianchi con meno d'acqua combinata, i quali esposti all'aria libera o abbandonati sopra passano al giallo, perchè assorbono l'acqua che loro manca ad averne sei molecole.

Platinocianuro di lantano, $PtCy^4,La + 6H^2O$. — Si prepara come quello di cerio valendosi del solfato di lantano. Dalla soluzione acquosa cristallizza in prismi romboici e splendenti, terminati a cima brachidiagonale. Sono incolori, parendo giallo pendenti all'arancio, visti colla luce trasmessa, e di un

1. Avvertiamo che nel *Dizionario* di Wurtz si trovano cifre assai più elevate per gradi del calore, e ciò perchè, traducendo dall'inglese, il compilatore adottò i gradi del termometro di Farenheit, senza farne nota speciale.

perficie splendida ed azzurra a luce riflessa. Tenuti al di sopra dell'acido solforico, perdono 3 molecole d'acqua e divengono di colore scarlatto, nel vuoto ne perdono 5 e passano al giallo-bruno cupo.

In soluzione nell'acido concentrato il platinocianuro d'ammonio si depone con difficoltà in cristalli scolorati, i quali contengono meno acqua del precedente, se non che esponendo l'aria umida ne assorbono fino ad averne 6 molecole e pigliano il giallo.

Platinocianuro di nicelammonio,

$$PtCy^4, Az^4H^6Ni'$$

Si prepara aggiungendo il platinocianuro di potassio in una soluzione ammoniacale di nitrato di nicelo. Si ha in aghetti di color viola, i quali si riducono in una polvere cristallina di un viola pallido.

Platinocianuro di cobaltammonio,

$$PtCy^4,(Az^4H^6Co)'.$$

Si forma dal platinocianuro di potassio, precipitandolo con mezzo del cloruro di cobalto, sciolto in una mescolanza di ammoniaca caustica e di carbonato di ammoniaca. È una polvere cristallina di colore ranciato.

Platinocianuro di rame. $PtCy^4Cu$. — Precipita dal solfato di rame, a cui s'aggiunge del platinocianuro di potassio.

È di color verde, e nel disseccarsi si contrae molto, restando in pezzetti splendenti con angoli a punta. È insolubile nell'acqua e negli acidi, solubile facilmente nell'ammoniaca, e tale soluzione posta a svaporare lentamente fornisce cristalli di un bell'azzurro del cielo e che descriveremo in appresso. Scaldandolo in recipiente chiuso, sviluppa cianogeno e lascia una polvere nera, la quale consta probabilmente di platino metallico e di ossido di rame.

Platinocianuro di cuprammonio,

$$PtCy^4(Az^4H^6Cu) + H^2O.$$

Si forma, come fu detto, evaporando la soluzione ammoniacale del sale precedente, ovvero mescolando del platinocianuro di potassio con nitrato di rame sciolto in ammoniaca, d'onde si separa dopo alcune ore in aghetti di un azzurro cupo, contenenti acqua di cristallizzazione. Scaldandolo a 140° perde ammoniaca e passa al verde.

Platinocianuro di zincammonio,

$$PtCy^4 Az^4H^6Zn)'$$

Si prepara col platinocianuro di potassio ed una soluzione ammoniacale di cloruro di zinco, ed è in semplici cristalli scolorati.

Platinocianuro di cadmio, $PtCy^4Cd$. — Precipitato bianco, che si ingenera tra una soluzione di cloruro di cadmio e il platinocianuro di potassio. È cristallino, anidro, di un bianco giallognolo e con iridescenza all'azzurro quando è secco. Allorquando si scalda prende fuoco e fornisce una lega di cadmio e platino.

Platinocianuro di cadmammonio,

$$PtCy^4,Az^4H^6Cd,' + 2H^2O$$

Si ottiene da una soluzione ammoniacale del sale precedente e cristallizza in aghi semplici e bianchi, i quali tengono l'ammoniaca con poca tenacità.

Platinocianuro di piombo, $PtCy^4,Pb$. — Polvere di un bianco giallognolo, che si ottiene per via di precipitazione con un platinocianuro solubile ed un sale di piombo. Quando è scaldato si comporta come il sale corrispondente di cadmio.

Sciogliendolo nell'acido nitrico caldo, si ha dal liquido, per raffreddamento, un magma cristallino rosso di platino sesquicianuro di piombo, avente la formola

$$2PtCy^3Pb + 5H^2O$$

Platinocianuro di mercurio, $PtCy^4Hg$. — Precipitato bianco che si forma col platinocianuro di potassio e il bicloruro di mercurio.

Fra il nitrato mercuroso e il platinocianuro di potassio si ha un precipitato azzurro, il quale, stando all'analisi di Rammelsberg, risulterebbe dalla combinazione di nitrato mercuroso col platinocianuro mercurico $Hg^2Az^2O^6,5PtCy^4Hg + 10H^2O$. È insolubile nell'acqua fredda acidulata coll'acido nitrico, ne può essere liberato dal nitrato mercuroso per via di lavacri. Bollendolo nell'acqua, il colore azzurro passa al verde, al giallo, al bianco, ed infine il liquido contiene del nitrato mercuroso e rimane del platinocianuro mercurico. È ridotto nuovamente dal calore tra 200 e 250° in platinocianuro di mercurio polveroso.

Può essere anche prodotto direttamente aggiungendo del platinocianuro mercurico al nitrato mercuroso.

Platinocianuro d'argento, $PtCy^4Ag^2$. — Si ottiene col platinocianuro di potassio e il nitrato d'argento in soluzione acquosa, ed è un precipitato bianco che somigli a al cianuro d'argento.

Quando si scioglie del carbonato d'argento nell'ammoniaca e vi si aggiunge del platinocianuro di potassio, si ottiene il platinocianuro di argentammonio $PtCy^4,Az^4H^6Ag^2$. Cristallizza in aghetti o scolorati o leveramente carminii, i quali sono insolubili nell'acqua pura, ma solubili nella bollente che contenga molta ammoniaca.

Quando si precipita il nitrato d'argento ammoniacale col platinocianuro di potassio, a termine di alcune ore si ha il detto sale, cristallizzato in aghetti, e che sembra idratato.

Platinocianuro platinico, $(PtCy^4)^3,Pt^{iv}$. — Stando all'opinione di Gerhardt, sarebbe il composto che abbiamo descritto col nome di cianuro platinoso, ma, come notammo, si crede con più probabilità che sia un cianuro platinoso impuro.

Platinocianuro di platinodiammonio, $Pt^{II}H^{12}Cy^{4}Pt^{IV}Cy^{4}$ — Si forma versando una soluzione di platinocianuro di potassio in una di protocloruro di platino ammoniacale. Si ottiene di platinodiammonio ed è in polvere bianca e cristallina. Si produce versando con una corrente di cianogeno gassoso in una soluzione di platinodiammonio o meglio ancora con aggiungere del cianuro di potassio al cloruro di platinodiammonio. Bastando in questo caso due o tre cristallizzazioni per avere il prodotto puro, mentre a conseguire lo stesso effetto negli altri metodi occorrono operazioni lunghe e fastidiose.

La formazione del platinocianuro tra il cianogeno e la platinodiammonia si spiega da ciò che l'acqua si decompone e gli elementi di questa composti coi cianogeni danno origine ad acido cianidrico e ad acido cianico; e acido cianidrico in contatto della platinodiammonia forma ammoniaca, acqua e platinocianuro di platinodiammonio; acido cianico impossessato si unisce alla platinodiammonia, che li-mando gli elementi dell'acqua si trasforma in carbonato della base platinata ed in carbonato d'ammoniaca.

Il sale in discorso è difficilmente solubile nell'acqua fredda; con facilità nella bollente; d'onde cristallizza per raffreddamento; ed in allora è in cristalli lucenti, i quali osservati col microscopio sembrano formati di lamette romboidali, quasi sempre sotto un angolo regolare. È difficile che si ottenga libero totalmente da un prodotto di decomposizione che cianogeno che gli comunica una tinta gialla. Scaldandolo all'aria s'accende ed arde come l'esca, lasciando del platino spongioso come solo residuo, assaldato in atmosfera chiusa ad un calorino, e dopo che fu secco, svolge dell'ammoniaca. È solubile senza decomposizione nella potassa, ed è solubile nell'acido cloridrico, dal quale talvolta si depone in forma cristallina, diversa da quella che ha cristallizzando dall'acqua, ed è gialla di colore. È solubile eziandio nell'acido solforico diluito senza decomposizione, ma nell'acido solforico o nell'acido nitrico concentrato si decompone, dando origine a prodotti non peranche studiati.

Allorquando si aggiunge del nitrato d'argento ad una soluzione acquosa di platinocianuro di platinodiammonio si ha un precipitato bianco e caseiforme solubile nell'ammoniaca. Il precipitato bianco è platinocianuro d'argento $PtCy^{4}Ag^{4}$ ed il liquido filtrato e evaporato a blando calore depone magnifici cristalli trasparenti, i quali si fanno opachi sopra grande l'evaporazione a secco. Contengono di nitrato di platinodiammonio puro, secondo e acidulo pigliano fuoco lasciando un residuo di platino metallico.

Cianuro di platinammonio $Az^{II}H^{6}Pt_{2}Cy^{6}$ — È un polimero del platinocianuro di platinodiammonio, perchè ha la stessa composizione centesimale. Per ottenerlo Durkee fece digerire parecchi grammi di cianuro di platinammonio con cianuro d'argento in eccedenza. Il prodotto si depose in aghetti fini e regolari di color giallo chiaro, mentre il resto si evaporava il liquido filtrato.

È assai più solubile nell'acqua e nell'ammoniaca che non sia il suo polimero, dal quale differisce ancora pel modo con cui si comporta con reagenti. Comincia a color giallo se riscaldato.

Platinocianuro di rame $Pt_{2}Cu^{II}Cy^{4} + 2H^{2}O$ — Fu scoperto da Thaon e si prepara mescolando una corrente di acido cianidrico in una soluzione di acido platinocianidrico fatta nell'acqua acidulata. Il gas acido cianico scomparisce rapidamente. Il liquido si scalda per poi raffreddarsi e si ha una polpa cristallina composta di aghetti di un rosso aurora. Si devono raccogliere sopra un filtro ed operare con celerità e grande precauzione perchè tendono ad alterarsi. Devono essere secchi accuratamente al di sopra di acido solforico e dell'idrato potassico.

Così ottenuti, contengono due molecole di acqua combinata da a quale non si possono separare senza decomporsi. Appartengono al tipo orthorhombico e sembrano isomorfi coi platinocianuri di potassio. Veduti col microscopio si corpo di rosso cristallo opaco di color bruno, mentre la superficie varia dall'azzurro violaceo al nero rosso.

Tanto l'azione dell'acqua quanto un calore di 100° lo sbiancano e scende ed in acido platinocianidrico concorrendo, acqua di cristallizzazione, scaldandolo rapidamente al di sopra di 110° si rende in cianuro platinoso, in cianuro di rame ed in acqua. Per opera del gas ammoniaco secco si converte in platinocianuro di ammonio ed in ossiammina, sottraendosi una molecola di platinocianuro e quattro di ammoniaca.

Platinocianuro d'ossiammonio $Pt_{2}Cy^{4}Az^{II}H^{6}O^{II}H^{2}$ — Allorquando si aggiunge dell'ammoniaca ad una soluzione alcoolica di etere platinocianidrico e platinocianuro d'ossiammina con un volume di tutto composto a quattro volumi di alcool si hanno aghetti aggruppati di platinocianuro di platinodiammonio. Scaldando a secco l'acqua madre, sciogliendo il residuo nell'alcool e lasciando la soluzione entro un essiccatore al di sopra dell'acido solforico si depongono dapprima cristalli di platinocianuro d'ammonio idrato, indi aghetti gialli di platinocianuro di platinodiammonio. Sono solubili tanto nell'alcool e nell'acqua e le loro soluzioni evaporate al caldo forniscono dei cristalli agli forme lunghe e gialle che pigliano un colore azzurro violaceo allorchè si immergono nella loro acqua madre.

Platinocianuro di cincomina, $Pt_{2}Cy^{4}(C^{20}H^{24}Az^{2}O)^{2}$. — Si prepara precipitando il platinocianuro di barite col solfato di cincomina, si filtra e si evapora. Il

sale cristallizza in aghi scolorati, facilmente solubili nell'acqua.

Platinocianuri *ed anche* Platinosesquicianuri — Si è in dubbio sulla vera formola di questi composti. Wesselsky avendo osservato che poghino sottomessi dalla reazione dell'acido nitrico, del cloro, del bromo e degli agenti ossidanti in genere sui platinocianuri, suppose che si dovessero rappresentare e perciò attribuir loro la formola $Pt^{II}Cy^{III},Me^{I}$. Per conseguenza egli riduce la loro genesi nel modo seguente:

$$\underbrace{6PtCy^{II}Me^{I}}_{\text{platinocianuro}} + \underbrace{3O}_{\text{ossigeno}} = \underbrace{2Pt^{II}Cy^{III}Me^{I}}_{\text{platinocianuro}} + \underbrace{2Me^{I}O}_{\text{ossido metallico}} + \underbrace{3PtCy^{II}}_{\text{cianuro platinoso.}}$$

Gerhardt si accomodò all'avviso di Wesselsky, e gli altri chimici si seguirono, finché Hadow nel 1862 fece mettere opinione in un importantissimo lavoro pubblicato in proposito. Egli notò che quando i platinocianuri possedessero la composizione loro attribuita, il platino e l'altro metallo vi si riscontrerebbero nel rapporto con cui stanno nei platinocianuri, ed in allora tornerebbe difficile assai di spiegare come siano rigenerati per opera dei reagenti di ossidazione. Ancorchè i ferrocianuri si trasformano in ferricianuri per l'azione del cloro, questo toglie due atomi di metà la ai primi, i quali perciò convertendosi nei secondi, mutano anche di rapporto fra i due metalli contenuti. Nel caso dei composti platinici la reazione avverrebbe diversamente qualora l'ipotesi di Wesselsky fosse vera, dacchè una parte del platino si separerebbe ad un tempo con una parte di metallo basico, cosa la quale non sembra probabile considerando alla somma stabilità dei platinocianuri.

Inoltre, se l'ipotesi fosse vera, due ebbero sempre un cianuro alcalino ogni equivalente i platinocianuri sono ridotti in platinocianuri per l'intervento degli acidi, come appare dall'equazione

$$\underbrace{Pt^{II}Cy^{III}Me^{I}}_{\text{platinocianuro}} + \underbrace{K^{I}O}_{\text{potassa}} = 2PtCy^{II}Me^{I} + 2KCy,$$

la qual cosa non succede.

In ultimo Hadow fece notare che si conosce, come prodotto ultimo dell'azione del cloro sui platinocianuri, un sale della formola $PtCy^{II}\,2KCl$, la cui genesi sarebbe difficile a spiegare seguendo la supposizione di Wesselsky, e così pure la sua trasformazione in platinocianuro per opera degli agenti ossidanti.

Per togliere le difficoltà, Hadow propose di considerare i platinocianuri quali combinazioni di un platinocianuro col cloro, bromo, cianogeno, ecc., conforme alla natura dell'agente usato ad aggredirlo. Egli perciò considera il sale nominato di sopra $PtCy^{II},2KCl$ siccome un percloroplatinocianuro potassico $PtCy^{II}K^{I},Cl^{2}$, ed in generale i platinocianuri come contenenti una certa quantità del corpo ossidante con cui si aggrediscono i platinocianuri per la loro trasformazione.

A determinare poi la proporzione del cloro contenuto nei platinocianuri si valse di un metodo indiretto, dacchè il peso molecolare fortissimo di tali corpi ne renderà difficilissima la determinazione diretta, cercò, cioè, quanta fosse la proporzione del cloro necessaria per convertire in percloroplatinocianuro date quantità di platinocianuri e di platinocianuri contenenti lo stesso peso di platino. Trovò che un peso di platinocianuro portante 3 atomi di platino ebbe bisogno di 6 atomi di cloro per detta sua trasformazione, mentre che per un peso di platinocianuro portante tre atomi di platino occorsero 5 atomi di cloro a conseguire il medesimo risultato. Da ciò concluse che i platinocianuri derivano dalla combinazione di 3 molecole di un platinocianuro con 1 atomo di cloro, tanto che la loro formola generale si rappresenta con $(Pt_3Cy^{II}Me^{I})^{3}Cl$.

In tale supposto si spiega chiaramente come la potassa riduca i platinocianuri e platinocianuri senza che si formi cianuro alcalino, e pel solo fatto della separazione del cloro operata dagli alcali. Quanto a dar ragione delle proprietà ossidanti dei platinocianuri, non si ha che a considerare l'azione che possono manifestare per l'atomo del cloro contenuto, il quale se ne può staccare facilmente e rengrù per conto proprio.

Ma la formola $(PtCy^{II}Me^{I})^{3}Cl$ vuol essere interpretata razionalmente, riguardandola siccome la somma degli elementi costituenti di un percloroplatinocianuro e di un platinocianuro combinati insieme. Difatti $2(PtCy^{II}K^{I})^{3}Cl] = PtCy^{II},K^{II}Cl^{2} + 5PtCy^{II},K^{I}$.

Per comprovare la data interpretazione, trasse argomento dai fatti seguenti:

1° Allorquando si precipita la soluzione di un platinocianuro alcalino con un sale di zinco solubile, si deposita del platinocianuro di zinco e rimane in soluzione del percloroplatinocianuro di potassio

$$PtCy^{II}K^{I}\,Cl^{2}$$

2° Allorquando si mesce una soluzione di percloroplatinocianuro alcalino con altra di platinocianuro alcalino, ambedue quasi incolori, e si concentra il liquido, si depongono cristalli in massa di colore rameno di platinocianuro, ovvero cloroplatinocianuro alcalino.

I composti corrispondenti, bromati e ioduri, possederebbero una costituzione somigliante, con questa differenza, cioè, che in cambio del cloro vi sarebbe del bromo od il radicale AzO^{4}. Non pare che

si abbiano sulfoplatinocianuri, ma si può ottenere un *sulfoplatinocianuro potassico* $PtCy^2K^2SO^4$ scaldando con percloruro di piombo una soluzione di platinocianuro potassico a cui si aggiunse dell'acido solforico.

Il nuovo sale si depone in cristalli di un rosso rameoso, e con esso, per via di doppia decomposizione coi sali di barite solubili, si ottengono altri sali in cui il gruppo SO^4 è sostituito dal gruppo corrispondente derivante da altro acido.

I cloroplatinocianuri, quelli col bromo e col radicale nitrato AzO^2 posseggono sempre le reazioni dei due sali di cui contengono gli elementi.

Cloroplatinocianuro di potassio e platinocianuro di potassio $PtCy^2K^2,Cl^2+2HO$ $PtCy^2K^2,Cl^2+$ $+5PtCy^2H^2+2HO$. — Comunemente i chimici, meno il Wurtz nel suo *Dizionario*, continuano a designarlo colla formola $Pt^2Cy^4K^4+6HO$. Si prepara facendo passare del cloro in una soluzione calda di platinocianuro di potassio, concentrata a sufficienza perchè deponga cristalli nel raffreddare, i quali sono piccoli aghi di un rosso di rame, crescenti in numero talmente, che all'ultimo il liquido si rassoda in una specie di polpa. Si cessa la corrente del gas, si getta la massa cristallina sopra un filtro e si comprime dolcemente per agevolare lo scolo dell'acqua madre, indi si trasporta tra fogli di carta bibula e si sottopone a pressione gagliarda. A purificarlo si fa sciogliere nella minor quantità di acqua possibile, d'onde si ha ricristallizzato, e l'acqua deve essere brevemente trattata con acido cloridrico per saturare quel tanto di cianato e carbonato di potassa che fosse mescolato col sale, e che potrebbe operare una riduzione a platinocianuro nello scaldare.

Hadow consiglia di procedere per altra via, affine di non perdere del prodotto nelle replicate cristallizzazioni. Conforme a quanto insegna, si deve trasformare la sesta parte di una soluzione di platinocianuro di potassio, mando cloro in eccesso, in percloroplatinocianuro, indi si mescola il liquido col quale si operò non [illegible], della soluzione tenuta a parte e si mette a svaporare. In breve tempo il nuovo composto cristallizza in istato di perfetta purezza.

Il cloroplatinocianuro di potassio (platinocianuro di Wenzlaky) è uno dei più belli sali che si conoscano. È in prisma di una splendore metallico rameoso verdi per trasparenza, e che vista in massa somiglia ad un tessuto composto di sottili aghetti di rame. È insolubile nell'alcole, assolubile facilmente nell'acqua senza che la colori. Contiene 21 atomi di acqua di cristallizzazione. Scaldandolo a 100° overdiene e a 200° ingrossisce, senza perdere del suo splendore (Wenzlaky). A 100° perde 18 atomi d'acqua e i tre ultimi a 180° (Hadow). Scaldandolo più forte si decompone con facilità, sviluppando cianogeno e formando un residuo, il quale dapprima diviene giallo-bruno e poi si fonde in una massa bruna. Tenuto nel vuoto al disopra dell'acido solforico, perde una parte dell'acqua combinata, si fa nero e diviene parzialmente insolubile nell'acqua. Digerito colla potassa, si riduce in platinocianuro; trattato coll'acido solforico concentrato, depone una polvere giallognola la quale scaldata al calor rosso sprigiona cianogeno e lascia un residuo contenente platino e potassa, digerita a freddo con acido cloridrico concentrato, volge dapprima all'arancio, indi al bianco, ma riprende colore di rame per riscaldamento.

Percloroplatinocianuro di potassio, o cianuro platinico con cloruro potassico, $PtCy^2,2KCl+2HO$.

$PtCy^2,2KCl+2HO$. — Si prepara sciogliendo del cloroplatinocianuro di potassio o platinocianuro che si dica nell'acqua regia mediata da prima bollitura, ovvero aggiungendo del permanganato di potassa alla soluzione di cloroplatinocianuro acidulato con acido cloridrico, svaporando poi a bagno maria, oppure facendo agire il cloro in eccesso sul platinocianuro di potassio, o finalmente dirigendo una corrente di cloro in una soluzione calda del platinocianuro, finchè ne sia saturo. Comunque si operi, si concentra il liquido a bagno maria, e per raffreddamento si depone il nuovo sale, mentre nell'acqua madre rimane del cloruro potassico.

È in cristalli appartenenti al tipo anortico, ed efflorescenti all'aria. Scaldandoli svolgono cianogeno, e calcinandoli lievemente formano un residuo di cianuro platinoso e di cloruro di potassio, a calore più forte danno cloruro di potassio e platino metallico. In soluzione, trattando il composto con una corrente di gas solforoso, indi facendo ad evaporare spontanea, se ne hanno cristalli di cloroplatinocianuro e di platinocianuro di potassio. Si ottiene lo stesso effetto coll'ammoniaca, ed anche con altri corpi riduttori, come sarebbe lo zinco. Mescolato con 5 molecole di platinocianuro di potassio si converte in cloroplatinocianuro.

Bromoplatinocianuro di potassio

$PtCy^2K^2Br^2,5PtCy^2K^2$ $PtCy^2K^2)^6,Br^6$

Fu preparato da Hadow seguendo il metodo da lui tenuto per la combinazione corrispondente del cloro, tranne che si valse del bromo a congiungere il prodotto.

Cloroplatinocianuro di ammonio, o platinocianuro di ammonio $PtCy^2(AzH^4)^2,Cl^2,5PtCy^2(AzH^4)^2$

$PtCy^2(AzH^4)^2,Cl^2$. — Cristallizza in aghetti di splendore dorato e contenenti 15 molecole di acqua di cristallizzazione, conforme a le analisi di Knop e Schnedermann. Scaldandoli a 150° pigliano un colore grigio d'acciaio decomponendosi in parte, fra 180 e 190° passano al giallo.

Cloroplatinocianuro di litio, o platinocianuro di litio, $PtCy^2Li^2Cl^2,5PtCy^2Li^2$ $(PtCy^2Li^2)^6Cl^2$. —

Solo solubilissimo nell'acqua e nell'alcole, cristallizzabile con 40 molecole di acqua circa, e che, secondo l'ipotesi di Wernekly, avrebbe la formola $Pt^{iv}Cy^{ii}Li^{i}$ $6H^{i}O$.

Cloroplatinocianuro di magnesio. — È in masse di aspetto setaceo, di un colore viola zinzerognolo, e che sembra formata da un complesso di aghetti microscopici.

Nitroplatinocianuro di piombo. — (Secondo l'opinione di Wernekly, *platinocianuro di piombo*).

Formola moderna $PtCy^{ii}Pb^{ii}(AzO^{iv})^{ii}, 5PtCy^{ii}Pb^{ii} + 53H^{i}O$.

Formola vecchia $PtCy^{ii}Pb^{ii} + 10H^{i}O$.

Per prepararlo si scioglie il platinocianuro di piombo nell'acido nitrico diluito e caldo, e cristallizza dal liquido mentre si raffredda. Può ottenersi puro aggiungendo gradatamente dell'acido nitrico di 1,2 di densità ad una mescolanza di platinocianuro di potassio e di nitrato di piombo in soluzione concentrata. Si opera a caldo, ed il liquido nel raffreddare lo depone in cristalli, aventi la forma di aghi, talvolta della lunghezza di 5 centim., di colore rosso di minio chiaro e con riflessi azzurri alla superficie. Scaldandoli perdono 10 molecole d'acqua di cristallizzazione a 80°, e passano ad un color vermiglio. Fra 50° e 60° valgono al rosso di cilegia, a temperatura maggiore acquistano colore carminio, a 200° sono bianchi ed anidri.

CIANURO D'ORO (*chim. gen.*). — Se ne conoscono due, il *protocianuro* $AuCy$ ed il *bicianuro* $AuCy^{3}$.

Protocianuro d'oro, o cianuro aureo, $AuCy$. — Si prepara mescolando una soluzione di cianuro aureo potassico, di cui si dirà più innanzi la preparazione, con acido nitrico o cloridrico e scaldando a bagno maria. Il cianuro potassico combinato col cianuro aureo rimane distrutto, si svolge acido cianidrico, e il protocianuro d'oro si deposita in forma di gran cristalli. Si versa su feltro e si lava operando nello scuro.

Il protocianuro d'oro, quando è lavato e secco, ha l'aspetto di una polvere cristallina di un bel colore giallo, inalterabile al aria ed anche alla luce del sole, purchè sia affatto privo d'umidità; è insolubile affatto nell'acqua. Vista in massa si mostra verdognola, e sotto il microscopio appare cristallizzato in cavoletti romboidali, talvolta d'aspetto. È insipido e inodoro, insolubile nell'alcole e nell'etere, e resiste all'azione degli acidi più gagliardi, come il nitrico, il cloridrico ed il solforico, cede facilmente all'acqua regia e si scioglie.

Rimane intatto quando si digerisce colla potassa caustica a freddo, ma per via di bollizione si decompone a poco a poco e forniscono del oro ridotto e forma del cianuro aureo potassico. Resiste all'acido solfidrico, e si scioglie facilmente nel solfidrato d'ammoniaca, formando un liquido quasi incoloro, d'onde gli acidi precipitano l'oro in istato di trisolfuro nero.

Si scioglie prontamente nel l'ammoniaca e nell'iposolfito di soda, come pure nei cianuri solubili, con quali si genera dei cianuri doppi.

Cianuro aureo potassico ed aurocianuro di potassio, $AuCy, KCy$ $AuCy^{3}K$. — Si prepara mescolando l'ossido d'oro o l'oro fulminante nel cianuro di potassio, nel primo caso si svolge del cianogeno e nel secondo dell'ammoniaca, in ambedue si forma potassa libera. Per ottenerlo nella maniera più utile, si prendono 7 parti d'oro e si sciolgono nell'acqua regia, indi si precipita con ammoniaca la soluzione, si raccoglie il precipitato su feltro, si lava accuratamente, indi si trasporta col feltro stesso in una soluzione calda di 6 parti di cianuro di potassio. Il precipitato d'oro si scioglie immediatamente svolgendo dell'ammoniaca. Si feltra, e qualora il liquido non sia troppo diluito, il cianuro aureo potassico cristallizza per raffreddamento, in caso contrario è d'uopo concentrarlo per evaporazione. Dall'acqua madre che rimane dopo la cristallizzazione non si avrebbero più cristalli puri del composto, perchè contiene carbonato e cloruro di potassio. Il cloro deriva dal precipitato d'oro, da che l'oro fulminante contenuto col mezzo descritto ne racchiude. Affine di non perdere il cianuro aureo dell'acqua madre, si tratta a caldo coll'acido cloridrico, il cianuro aureo precipita, si lava e si secca e se ne sciolgono 77 parti in una soluzione calda di 23 parti di cianuro di potassio; dal liquido concentrato si hanno nuovi cristalli del doppio cianuro.

Il doppio cianuro d'oro e di potassio si forma quando si bollono insieme del prussiato giallo di potassa, della potassa caustica e dell'ammoniuro d'oro, ovvero anche con solo prussiato e l'ammoniuro, ne precipita dell'idrato ferrico e dell'oro ridotto, e il liquido contiene il doppio cianuro aureo potassico insieme ad una certa proporzione di ferrocianuro non decomposto. La deposizione dell'oro metallico può essere evitata qualora si aggiunga ammoniuro d'oro nel liquido bollente a poco per volta.

Bragatson osservò che l'oro metallico molto diviso, quale si ottiene precipitando il cloruro aurico col solfato ferroso, si scioglie nel cianuro potassico sciolto nell'acqua, ed anche per una piccola cosa, nel prussiato giallo. Elsner fece notare che, a conseguire l'effetto, occorre l'ossigeno dell'aria, e che si ha formazione contemporanea di una certa quantità di potassa caustica

$$Au^{2} + 4KCy + O + H^{2}O = 2AuCy^{2}K + 2KHO.$$

Il cianuro aureo potassico cristallizza in ottaedri romboidali allungati ed in sopraccarichi perlacei, detti cristalli sono incolori ed incolori, possiedono un-

pere salato e lievemente zuccherino, con un gusto metallico che si manifesta in ultimo.

Sono inalterabili all'aria, solubili in 7 parti d'acqua fredda ed in meno della metà del loro peso di acqua bollente; poco si sciolgono nell'alcole e nulla nell'etere. La loro soluzione trattata col bicloruro di mercurio fornisce un precipitato giallo, il quale cresce con la bollitura e piglia il colore del protocianuro d'oro, mentre rimane nel liquido del cloruro di potassio e del cianuro di mercurio.

Gli acidi diluiti decompongono lentamente il doppio cianuro, svolgendone acido cianidrico e facendo deporre del protocianuro d'oro; i solfidrati alcalini non mostrano di decomporlo.

Calcinato in recipiente chiuso, svolge del cianogeno e lascia un residuo di oro metallico e di cianuro di potassio.

La soluzione acquosa dà le seguenti reazioni coi sali dei metalli pesanti:

Con sale di zinco: precipitato bianco.
» di stagno: precipitato bianco-giallognolo.
» di piombo: precipitato bianco.
» di ferro (ferroso): precipitato bianco che passa all'azzurro, aggiungendovi dell'acido nitrico.
» di manganese (cloruro): depone dei piccoli cristalli.
» di argento (nitrato): precipitato bianco.

Il cianuro aurosopotassico è usitatissimo per la doratura galvanica, come si vedrà a luogo debito (vedi DORATURA GALVANICA).

Cianuro aurosoammonico, od auricianuro ammonico, $AuCy,AzH^4Cy$ ($AuCy^3,AzH^3$). — Si prepara mescolando soluzioni miste di solfato d'ammoniaca e di cianuro aurosopotassico. Si aggiunge dell'alcole assoluto in grande quantità affine di precipitare il solfato di potassa formatosi ed il solfato ammonico eccedente, si filtra e si evapora: il sale si depone in cristalli incolori ed aridi, di sapore fortemente metallico. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcole ed è insolubile nell'etere. Scaldandolo si decompone fra 200 e 250°.

Allorchè si scioglie del protocianuro d'oro nell'ammoniaca acquosa scaldando a bollitura, depone nel raffreddare squammette splendenti, le quali perdono l'ammoniaca cominciata allorchè si scaldano, ovvero allorchè si trattano coll'acido cloridrico.

Tricianuro d'oro, $AuCy^3$. — Himly lo avrebbe ottenuto dal cianuro aurico argentico, di cui si dirà più innanzi, stemperato nell'acqua e trattato a freddo e a blando calore con acido cloridrico, in proporzione troppo tenue per trasformare in cloruro tutto il cianuro d'argento. Il cianuro aurico rimane disciolto, onde si evapora il liquido nel vuoto al di sopra dell'acido solforico e della calce sodata. Si ripiglia con perbissimo d'alcole il residuo già legnoso dell'evaporazione, si filtra e si evapora nel disseccatore a temperatura ordinaria, per averlo cristallizzato.

Si può anche ritrarre dal cianuro aurico potassico trattandolo col acido fluosilicico, filtrando, evaporando nel disseccatore, riprendendo il residuo con alcole, filtrando di nuovo e evaporando a temperatura ordinaria.

Si ha in grandi tavole od in fasci scolorite, che sembrano appartenere al sistema regolare. Non sono deliquescenti, sebbene si sciolgano con facilità nell'acqua, nell'alcole e nell'etere. Contengono acqua combinata, nella quale si fondono a 50°. Scaldandoli più forte svolgono acido cianidrico, indi cianogeno, lasciando un residuo di carburo d'oro o paracianuro aurico.

Gmelin suppone che il tricianuro d'oro d'Himly non sia altro che acido auricianidrico, ed in effetto, dal modo di prepararlo e dallo svolgimento di acido cianidrico che produce scaldandolo, si può ammettere che abbia ragione.

La quantità di acqua combinata sale a 6 molecole, ossia a 16,26 per 100. La soluzione di tricianuro d'oro e di acido auricianidrico che si chiami, è precipitata in giallo dal solfato ferrico, è decomposta per ebollizione dal nitrato mercuroso, con formazione di cianuro mercurico e di protocianuro d'oro; non precipita col cloruro mercurico.

Acido auricianidrico, $AuCy^3H$. — Secondo che abbiamo accennato circa all'opinione di Gmelin, tale composto non sarebbe che il tricianuro d'oro di Himly, di cui abbiamo data la descrizione.

Cianuro auricopotassico, od auricianuro di potassio, $AuCy^3K$. — Si prepara sciogliendo 36 parti d'oro nell'acqua regia in modo di avere una soluzione concentrata e neutra, possibile di tricloruro d'oro, che si dovrà versare a goccia a goccia in una soluzione concentrata e calda di 46 parti di cianuro di potassio. La soluzione rimane scolorita e per raffreddamento cristallizza in grandi lamine che devono essere purificate con mezzo di nuove cristallizzazioni. Affine di ottenere il prodotto, Himly consiglia precisamente di valersi di soluzioni concentratissime.

I cristalli del cianuro auricopotassico contengono 2 molecole d'acqua, che perdono totalmente quando si tengono nel vuoto al di sopra dell'acido solforico, ovvero si scaldano a 100°. Sono anche efflorescenti all'aria e passano ad un colore bianco di latte. Coll'azione del calore stando ad Himly perdono 2 molecole di cianogeno e si trasformano in cianuro aurosopotassico. Rammelsberg afferma invece che si fondono in un liquido bruno, svolgendo cianogeno e lasciando oro metallico.

Questo sale non sarebbe solubile nell'alcole assoluto. Trattato cogli acidi non darebbe precipitato, ma svolgerebbe acido cianidrico e si colorirebbe di

giallo. Facendosi agire il cloro a caldo, darebbe un tricloruro di cianogeno, a freddo non si avrebbe reazione.

È uno dei migliori agenti per la doratura galvanica.

Cianuro aurico-ammonico od *auricianuro d'ammonio*, $AuCy(NH_4)_3$. — Henly lo preparò sciogliendo fino a saturazione completa l'idrato aurico nel cianuro d'ammonio. Se ne ha un liquido incolore che si filtra e si evapora, durante l'evaporazione si copre di una pellicella colore di ruggine, che dimina debolmente allorquando si scalda, frattanto lascia un residuo salino, il quale ripreso con acqua depone per evaporazione spontanea lievi quadrangolari ed esagonali, solubilissime nell'acqua e nell'alcole ed insolubili nell'etere. Contengono 5,6 per 100, ossia 2 molecole di acqua di cristallizzazione, che perdono a 100°, diventando lati giallo e di un bianco rosaceo; a temperatura più elevata spiegherebbe cianuro d'ammonio, calcinate all'aria lasciano 58,7 per 100 di oro puro.

Francesco Selmi preparò questo doppio cianuro valendosi dell'ammoniuro d'oro ed operando a temperatura ordinaria. Si agita di quando in quando affine d'agevolare lo svolgimento dell'ammoniaca che si rende libera, e quando è sciolto tutto l'ammoniuro dopo alcune ore si filtra e si evapora ad aria libera. Collo svolgersi totale dell'ammoniaca si forma la pellicola colore di ruggine di cui fu detto di sopra. Separata questa, il doppio sale, messo a evaporazione spontanea, cristallizza in tavole esagonali e quadrangolari.

Il cianuro aurico ammonico è decomposto a freddo dall'idrato di barite o da quello di calce, e più lentamente da quello di magnesia. È pure intaccato dall'ossido di mercurio, che in parte vi si scioglie svolgendo ammoniaca, ed in parte si va imbiancheggiando trasformandosi in oxiammoniuro di mercurio.

Fatto il confronto tra la prontezza di scioglimento dell'ammoniuro d'oro e dell'idrato aurico, fu notato che il secondo reagisce con maggiore lentezza nel cianuro di ammonio.

Selmi osservò pure anco che l'oro ridotto col mezzo del solfato ferroso si scioglie direttamente nel cianuro d'ammonio, ed a poco a poco vi si trasforma in tal copia da averlo convertito quasi totalmente in doppio cianuro. Sottoposto alla corrente elettrica, ne ottenne delle magnifiche dorature superiori a quelle che si hanno con altri avvisamenti.

Cianuro aurico baritico. — L'ammoniuro d'oro si scioglie nel cianuro baritico con svolgimento d'ammoniaca e precipitato di barite caustica, quando si operi con una soluzione abbastanza concentrata.

Feltrando e evaporando il liquido si copre di una pellicola di carbonato baritico, ma ridotto il sale cristallizzato e riconcentrando il liquido, non si intorbida più, dacchè non si forma carbonato di barite.

Cristallizza in forma mammellonare, è solubile nell'acqua e nell'alcole, è neutro alla tintura di tornasole. Quand'è in soluzione acquosa, trattato coll'ammoniaca, si intorbida appena e si copre di una pellicola di carbonato baritico, e se aggiungesi dell'alcole, intorbidamento cresce e si depone barite caustica. Feltrando il liquido e evaporandolo a secco, indi trattandolo con potassa, svolge ammoniaca e depone barite.

Adoperando l'idrato aurico col cianuro baritico, si ha formazione più lenta del doppio cianuro, dopo che dell'oro ridotto col cianuro baritico vi si scioglie a poco a poco. (Fr. Selmi.)

Cianuro aurico calcico. — Col cianuro calcico preparato di fresco e l'ammoniuro d'oro lavato ed umido si ha reazione immediata, l'ammoniuro si scioglie, si svolge ammoniaca e si depone idrato di calce. Feltrando il liquido e evaporandolo, si copre di una pellicola di carbonato di calce, onde fa d'uopo evaporare blandamente fino a secco, ridisciogliere nell'acqua e concentrare il liquido ad avere il sale cristallizzato.

Il cianuro aurico calcico è un corpo scolorato e inodoroso di reazione lievemente alcalina, solubilissimo nell'alcole, evaporato dalla soluzione acquosa, si riduce dapprima in un liquido denso come l'olio, e indi cristallizza in prismi scanalati a disposti a raggi. Trattandolo coll'ammoniaca si intorbida, e aggiungendo dell'alcole, si depone idrato di calce. Cogli acidi minerali si decompone lentamente, svolge acido cianidrico e abbandona cianuro d'oro.

L'idrato aurico si scioglie con grande lentezza ed in tenue quantità nel cianuro di calcio, mentre ad un tempo sembra combinarsi colla calce che si va separando per la reazione, dacchè questa va assumendo un colore di porpora elegante, che perde solo per digestione prolungata a lungo. L'oro si scioglie pure nel cianuro di calcio, come fa cogli altri cianuri descritti. (Fr. Selmi.)

Cianuro aurico-magnesico. — Fu d'uopo che si preparasse il cianuro di magnesio digerendo a freddo dell'idrato magnesico coll'acido cianidrico diluito, finchè l'odore cianico sia dileguato. L'ammoniuro d'oro vi si scioglie rapidamente con posatura di magnesia e svolgimento d'ammoniaca.

La soluzione acquosa concentrandola, diviene densa e scorrevole come l'olio, indi si raggruppa in piccoli cristalli confusi, di forma prismatica visti al microscopio. Sciogliendola nell'alcole si può avere in lunghi aghi prismatici tendenti tutti ad un centro comune.

Ha lieve reazione alcalina, trattato con ammoniaca concentrata, depone idrato magnesico in copia, e lasciando agire essa a sè finchè l'ammoniaca svapori, la magnesia si ridisciogliere completamente.

Il cianuro di magnesio agisce debolmente sul-

l'idrato ferrico e scioglie lentamente anche l'oro ridotto (Fr. Selmi).

Cianuro ferroso argentico. — Himly lo preparò versando una soluzione di nitrato d'argento neutro nel cianuro ferroso-potassico. È un precipitato giallognolo e caseoso, che incupisce alla luce, solubile nell'ammoniaca, insolubile nell'acqua e nell'acido nitrico.

CIANURO DI OSMIO (*chim. gen.*). — Fino ad ora non si ottenne che il solo cianuro $OsCy^4$, analogo per la composizione al cianuro platinoso ed al cianuro palladoso, il quale fu ottenuto da Martius trattando un osmocianuro coll'acido cloridrico concentrato, scaldando e facendo bollire lungo tempo affine di averlo puro. Si ferma eziandio allorchè si lascia all'aria l'acido osmocianidrico umido. È un precipitato di un colore azzurro viola cupo molto stabile.

Osmiocianuri. — Il *protocianuro d'osmio*, $OsCy^4$, può associarsi con vari cianuri dei metalli positivi e dare origine a dei composti analoghi ai ferrocianuri, di costituzione somigliante, e che furono detti osmiocianuri.

La loro formola corrisponde a $(OsCy^2)^{iv}Me^{iv}$, e si ottengono ragunando come segue:

Coi sali ferrosi: precipitato azzurro chiaro che in breve diventa cupo all'aria.
» ferrici: precipitato di un bellissimo viola.
» rameici: » rosso-bruno.
» di piombo: » bianco cristallino.
» di rame: » bianco gelatinoso.
» di cadmio: » bianco-gelatinoso.
» di mercurio (mercuroso): precipitato bianco cristallino.
» di argento: precipitato bianco cristallino.

Acido osmiocianidrico, $OsCy^4H^2$. — Si prepara prendendo una soluzione satura e fredda di osmiocianuro di potassio, ed aggiungendovi un egual volume di acido cloridrico fumante. L'acido osmiocianidrico precipita, si raccoglie su feltro, si lava con acido cloridrico concentrato affine di purificarlo dal ferro che può contenere, si fa sciogliere nell'alcole, e a questo si aggiunge uno strato di etere, con che si depone cristallizzato.

È in cristalli di forma prismatica, appartenenti al tipo esagonale, trasparenti, incolori, splendenti ed aridi. Quando siano perfettamente secchi si conservano inalterati all'aria, in istato umido si decompongono facilmente svolgendo dell'acido cianidrico e lasciando un residuo di cianuro d'osmio. Sono solubili nell'acqua e nell'alcole ed insolubili nell'etere, di reazione fortemente acida, di sapore metallico acido, astringente, in soluzione acquosa decompongono i carbonati.

Osmiocianuro di potassio, $OsCy^4,K^2+3H^2O$. — È analogo al ferrocianuro di potassio e fu scoperto da Claus, Martius lo studiò accuratamente. Per prepararlo si prende una parte di acido osmico e si scioglie in una quantità sufficiente di potassa caustica concentrata, finchè sia tolta la reazione alcalina, e si aggiunge 4 parte e mezza di cianuro di potassio. Se ne ha un liquido bruno che dev'essere evaporato lentamente fino a secchezza, si calcina il residuo in crogiuolo di porcellana coperto ed a calore moderato. La massa rimane non fusa e bianca, si scioglie in piccola quantità d'acqua calda e si filtra, dal liquido si sale cristallizza in larghe lamine, le quali devono essere purificate con nuova cristallizzazione. Si forma eziandio allorquando si calcina l'osmio a calore non forte col ferrocianuro di potassio, con che rimane quasi tutto disciolto. In questo caso l'osmiocianuro non può essere separato dal ferrocianuro, poichè i due sali cristallizzano insieme in qualunque proporzione, essendo isomorfi.

È in lamine gialle appartenenti al terzo sistema cristallino, ed in polvere gialla di aspetto setaceo. È solubile discretamente nell'acqua bollente, ed insolubile nell'alcole e nell'etere. Scaldandolo, dapprima perde l'acqua combinata e si fa bianco, indi si fonde, svolge dei gas e lascia dell'acido osmico come residuo se la calcinazione si opera in recipiente chiuso, il residuo è di osmio metallico.

Trattato col acido cloridrico concentrato, dapprima depone dell'acido osmiocianidrico, ma scaldando addirittura e per un dato tempo, si va decomponendo con sviluppo di acido prussico e posatura di protocianuro d'osmio. Coll'acido nitrico diluito sviluppa dei gas in abbondanza, e nel liquido rimane un composto non peranco esaminato, forse analogo ai nitroferrocianuri. Fuso coi nitri, pare che dia origine ad un composto di nitrosmiocianogeno.

Osmiocianuro di bario, $OsCy^4,Ba^2+3H^2O$. — Si ottiene trattando l'osmiocianuro ferrico coll'acqua di barita, che ne separa dell'idrato ferrico come fa sul l'azzurro di Prussia, si filtra, si precipita la barita eccedente col mezzo dell'acido carbonico, si filtra di nuovo e si evapora al di sopra dell'acido solforico.

È in prismetti romboici e trasparenti, di un giallo rossigno, inalterabili all'aria, purchè non siano scaldati, che si fanno neri fra 50 e 60° e si sciolgono facilmente nell'acqua e nell'alcole acquoso.

Osmiocianuro di bario e di potassio,

$$OsCy^4 K^2Ba+3H^2O$$

Si forma da una soluzione concentrata e bollente di 1 parte di cloruro di bario e 2 parti di osmiocianuro di potassio.

È in cristalli della forma di romboedri acuti e di color giallo, efflorescente, non molto solubile nell'acqua fredda, assai di più nella calda.

Osmiocianuro ferroso, $OsCy^4,Fe^2$. — È un pro-

cipitato di colore azzurro chiaro, che si ottiene versando un esacianuro solubile in una soluzione di sale ferroso. Esposto all'aria diviene di colore più intenso e passa ad uno stato analogo al azzurro di Prussia.

Esacianuro ferrico, $(CdCy^6)^3 Fe^{(iii)}$. — Si ottiene facendo agire l'acido nitrico sull'esacianuro ferroso, ovvero precipitando un sale ferrico con un esacianuro solubile.

Possiede un magnifico colore di viola, non è decomposto dall'acqua bollente, posto a seccare, si contrae e forma masse fragili di colore rameoso alla superficie. Fatto bollire colle sostanze alcaline, fornisce dell'idrato ferrico che rimane indisciolto e l'esacianuro di potasse che si scioglie.

Non si conoscono composti dell'esame analoghi ai ferricianuri.

CIANURO DI PALLADIO (*chim. gen.*). — Quando si trattano i sali di palladio col cianuro di mercurio, si ha un precipitato di un bianco gialognolo che è il cianuro palladoso $PdCy^2$. È solubile nell'ammoniaca, e la soluzione, messa a svaporare spontaneamente, fornisce dei cristalli di cianuro di palladoammonio

$(Az^{iii}H^{iii}Pd,Cy^2$

Palladocianuro potassico. — Il cianuro palladoso si scioglie nel cianuro di potassio e forma il nuovo sale, il quale cristallizza per evaporazione dei liquidi, talvolta in prismi romboidali contenenti 6 molecole d'acqua, e talvolta in pagliuole che non contengono due soltanto. Ha per formola

$PdCy^2,2kCy$ + acqua = $PdCy^4 K^2$ + acqua.

Cianuro palladico, $PdCy^4$. — Quando si prende il cloruro palladicopotassico, si scioglie nell'acqua e si mesce con cianuro di mercurio, dà origine ad un precipitato fioccoso, di colore rosa pallido, il quale gradatamente si scompone sprigionando dell'acido cianidrico.

CIANURO DI POTASSIO, kCy (*chim. gen.*). — Si può formare e dalla combinazione diretta del cianogeno col potassio, o dell'acido cianidrico in vapore e secco col detto metallo, o indirizzando una corrente di azoto su carbone rovente ed imbevuto di carbonato di potassa, oppure calcinando le materie organiche azotate colla potassa, od anche calcinando del nero con una materia organica, azotata o no che sia.

Ma per averlo puro, specialmente per uso di laboratorio, si seguono altri metodi, di cui daremo qui la descrizione.

1° Si prende del prussiato giallo di potassa, si polverizza, si scalda per scacciarne l'acqua di cristallizzazione, indi si introduce in istorta di porcellana e si scalda al calor bianco non troppo forte finchè si sprigiona del gas azoto, dovesi osservare che la temperatura non sia spinta troppo alta, poichè si scomporrebbe anche del cianuro di potassio. Per opera del calore il cianuro di ferro del prussiato rimane decomposto, si deposita del carburo di ferro sulle pareti interne della storta, mentre il cianuro di potassio rimane fuso e indecomposto e cristallizza in cubi per raffreddamento. Gerger assicura che si può ottenere una quantità di cianuro potassico puro pari al terzo od a quarto del prussiato posto in opera. Quando anche il fuso può essere decantato e così separato dal carburo di ferro deposto, o, meglio ancora, si fa sciogliere nell'alcool caldo, il quale può ottenersi evaporando il solvente. Alcuni si valgono dell'acqua, la quale scioglie il cianuro di potassio più facilmente, ma in tal caso si va a rischio di averlo alquanto impuro, poichè l'acqua lo decompone alquanto.

In cambio di agire entro una storta, conviene meglio valersi di un crogiuolo di terra o di ferro fornito del coperchio occorrente, anzi si dà la preferenza a quello di ferro, e si scalda al rosso ciliegia e non al di più; rimane il cianuro mescolato col carburo di ferro e si estrae col mezzo dell'alcool.

2° Clemm immaginò di modificare il processo descritto, facendo una mescolanza di 6 parti di ferrocianuro di idratato e di 3 parti di carbonato di potassa secca, fondendo il tutto entro un crogiuolo di ferro coperchiato. Quando la materia fusa appare limpida e scolorita, si toglie il crogiuolo dal fuoco e si lascia a quiete acciò il ferro precipiti al fondo. Liebig osservò che da questo processo si riesce ad un prodotto che contiene del cianato di potassa, e ad evitare l'inconveniente consigliò di aggiungere del carbone posto in due sacchi da fondere, indi lasciare con alcool bollente che scioglie il cianuro potassico. Hadlich e Fresenius osservarono che il carbonato di potassa dev'essere affatto privo di solfato, dacchè nel caso opposto si avrebbe del solfuro di potassio misto col cianuro.

3° F. ed E. Hulgers insegnarono di preparare il cianuro di potassio colla calcinazione, in crogiuolo coperto, di una mescolanza di 10 parti di azzurro di Prussia e 13 parti di carbonato di potassa, compiuta la reazione, si lascia raffreddare e si estrae con alcool il prodotto. Ottennero cianuro di potassio puro calcinando presso a rovente una mescolanza di cianuro di mercurio e di carbonato di potassa.

4° Wöhler per avere un cianuro di potassio assolutamente puro preferì di saturare direttamente la potassa caustica col acido cianidrico. A tale effetto preparò l'acido cianidrico col acido solforico diluito e il prussiato giallo, secondo il metodo di Pelouze (vedi CIANIDRICO ACIDO *form.*); trasse che, in cambio di condensare i vapori entro collettore raffreddato, li indirizzò in una soluzione alcoolica di potassa fatta con 1 parte di idrato potassico e 3 o 4 parti di alcool a 0,86, mantenendo circondato il ca-

piccola con una mestolatura fragorosa. Il cianuro di potassio si depone dal liquido alcalino di mano in mano che si forma, ed infine si raggruppa in una massa pastosa, si getta su feltro, si lava con alcool freddo affine di togliere l'idrato potassico non saponato, si spreme fra carta bibula e si secca rapidamente nella stufa.

Il cianuro di potassio cristallizza in cubi scolorati e trasparenti ed aghi, ed in altre forme derivanti dal cubo. Quando è perfettamente secco non manifesta odore, se non che, lasciandolo all'aria, si umidisce, ed in tale stato è decomposto dall'acido carbonico ed esala odore di acido cianidrico. Possiede sapore acre, alquanto alcalino ed amaro, e lascia in gola un gusto pulcino di acido cianidrico. Le cristalli è fusibilissimo e si liquefà decrepitando debolmente in un liquido incoloro che raffreddandosi si raggruppa in cubi, e la massa solidificata ha l'aspetto porcellanico. È solubilissimo nell'acqua, assai deliquescente, e dalla soluzione concentrata si depone in cristalli ottaedrici. È insolubile nell'alcole assoluto, solubile appena per 0,01 nell'alcole bollente di 0,94, alquanto di più nell'alcole di 0,78, e sempre meglio nell'alcole gradatamente acquoso. Ha reazione fortemente alcalina ed è venefico in alto grado. Al calor bianco, in recipiente chiuso, e purchè ben secco, resistettero senza decomposizione. Deve essere conservato in recipienti ben turati.

Allorquando è in soluzione acquosa, se è in vasi chiusi ermeticamente ed a temperatura ordinaria, non soggiace ad alterazione, ma scaldato a bollitura si scompone in ammoniaca ed in formiato di potassa, se la bollitura è protratta, tutto il cianuro rimane decomposto.

Quando poi si faccia bollire col libero affluso dell'aria, svolge acido prussico, e si ha un residuo di carbonato e di formiato.

Gay Lussac osservò che si svolge ammoniaca quando si scioglie del cianuro di potassio caldo nell'acqua fredda, o il cianuro freddo nell'acqua calda.

Il cianuro di potassio è avido dell'ossigeno allorchè sia in istato di fusione, di modo che calcinandolo in contatto dell'aria o in mescolanza col perossido di manganese, si trasforma in cianato. Se ne trasse parato per la riduzione o separazione di alcuni metalli ossidati per esempio, l'ossido di ferro fuso con esso rimane rapidamente ridotto, gli ossidi di zinco, di piombo, di stagno, di antimonio e l'anidride arsenicosa sono pure ridotti con facilità, e l'operazione si compie al rosso incipiente, se gettisi ossido di rame nel cianuro fuso l'ossido si riduce con ignizione. Berzelius notò che in qualità di riduttore non si dimostra più gagliardo nè del fluoro nero nè dei sali potassici con acido vegetale, ma si preferisce, perchè non carbura i metalli, mentre si converte in cianato, e quand'anche l'ossido metallico predomini, esso è ridotto dal carbone, senza che avvenga separazione di carbone.

Il cianuro di potassio può esercitare un azione riducente anche per via umida, di modo che aggiungendone ad una soluzione acquosa d'allumina, si forma del diaurato di potassio.

Scaldando il cianuro di potassio colla potassa caustica e secca, dapprima si sprigiona ammoniaca e si forma formiato di potassa, poscia, portando il calore a rovente, si svolge idrogeno e rimane carbonato di potassa.

Fuso col solfo si converte in solfocianato, e così col solfuro d'antimonio, col solfuro di stagno si trasforma facilmente in solfocianato con separazione di metallo libero.

In soluzione acquosa non scioglie il solfo, ma scioglie facilmente il selenio quand'anche si operi a temperatura ordinaria.

L'iodio vi si scioglie in grande quantità, producendo un liquido bruno, indi incolore, che si raggruppa pel raffreddamento in una poltiglia cristallina, la quale, stando a Liebig, sarebbe il ioduro di cianogeno, stando a Langlois, risulterebbe dalla combinazione di ioduro di cianogeno coll'ioduro di potassio.

La soluzione acquosa di cianuro di potassio scioglie l'ioduro d'argento senza sviluppo di gas, come fu osservato da Millon, il liquido evaporato nel vuoto fornisce una materia cristallina deliquescente, avente l'odore dell'iodoformio e che precipita in giallo il bicloruro di mercurio. Scioglie anche molti ossidi metallici, come pure lo zinco, il ferro, il nicolo e il rame, senza il concorso dell'aria, e svolgendo dell'idrogeno. Scioglie il cadmio, l'argento e l'oro purchè possa ricevere ossigeno dall'aria, non ha azione sul platino e sullo stagno, quanto al mercurio, perchè ne sciolga fa d'uopo che si prenda il cianuro secco e si macini col metallo finchè siasi formata una pasta molle per l'assorbimento dell'umidità atmosferica.

Scioglie eziandio il cloruro d'argento, con cui produce un sale doppio e cristallizzabile.

Allorquando si mesce del cianuro di potassio in polvere col nitrato o col clorato potassico e si scalda, si ha una forte detonazione, fondendolo col solfato di potassa, se ne ha un miste di solfuro di potassio e di cianato di potassa.

Il cianuro di potassio forma dei cianuri doppi, di cui è tenuto discorso negli articoli che si riferiscono ai cianuri degli altri metalli.

Quanto a determinarne il valore circa alla proporzione che un cianuro di commercio contiene di cianogeno, si darà trattando del detto sale, considerato come materia industriale (vedi CIANOGENO, COMPOSTI DEL, chim. inorg.).

CIANURO DI RAME (chim. inorg.). — Il cianogeno si combina col rame in tre diverse proporzioni, dando

nascimento al cianuro rameoso, al cianuro ramico ed al cianuro rameoso-ramico, il quale può essere considerato siccome una combinazione dei due precedenti.

Cianuro rameoso, Cu^2Cy^2. — Si ottiene in forma di una polvere bianca e idratata, quando si aggiunge del cianuro di potassio o dell'acido cianidrico ad una soluzione di cloruro rameoso nell'acido cloridrico, ovvero di solfato ramico con acido solforoso. È insolubile nell'acqua, solubile nell'ammoniaca e nei cianuri alcalini, la soluzione ammoniacale si colora in azzurro cupo all'aria. Scaldandolo si fonde, svolge vapor d'acqua e lascia una materia rugosa di colore rosso bruno.

Se trattasi con acido cianidrico saturato previamente di acido solforoso, si altera precipita con aspetto gelatinoso. Può aversi poi in cristalli aridri di un lustro considerevole quando si stempera nell'acqua il cianuro rameoso ponendovi e vi si fa gorgogliare dell'acido solfidrico finchè ne sia in eccedenza. Si filtra il liquido, e nella soluzione si crede che sussista l'acido rameoso-cianidrico, il quale, posto a evaporazione spontanea, si decompone in acido cianidrico e nei detti cristalli del cianuro rameoso (Wöhler), appartenenti al sistema monoclinico.

Cuprocianuri. — Il cianuro rameoso si combina con cianuri alcalini a forma dei sali scolorite e cristallizzabili, i quali per doppia decomposizione coi sali dei metalli pesanti danno origine ai cuprocianuri o insolubili, o poco solubili.

Cuprocianuro di potassio, Cu^2Cy^2,K^2. — Questo sale fu scoperto da Ittner, studiato posteriormente da Gmelin e Rammelsberg, e si prepara in più maniere. Si scioglie dell'idrato ramico nel cianuro di potassio, si filtra e si evapora a cristallizzazione, ovvero si fanno agire insieme idrato ramico e potassa in eccesso, a cui si aggiunge dell'acido cianidrico, finchè ogni cosa sia disciolta e il liquido scolorito, fa d'uopo evitare l'intervento del calore per avere il sale scolorito. Può ottenersi ancora aggiungendo il cianuro di potassio ad una soluzione di acetato di rame, finchè il precipitato sia ridisciolto, nella reazione si svolge cianogeno e si ha un colore rosso-porpora, ma aggiungendo nuovo cianuro di potassio e scaldando passa al giallo. Concentrando per evaporazione e raffreddando il doppio sale si depone.

Gmelin prese del cianuro rameoso, precipitato col mezzo del cianuro di potassio da una soluzione di cloruro rameoso nell'acido cloridrico, gli aggiunse potassa finchè il liquido si mostri leggermente alcalino, indi acido cianidrico, poi nuova potassa, e così alternativamente, ne risultò una polvere bianca la quale si sciolse con aggiunta di acqua in copia e per bollizione, svaporò il liquido e lasciò a raffreddare. Si depose dapprima un doppio cianuro, che diremo α e successivamente un altro più solubile, che diremo β. Quello che si ha dalle due preparazioni indicate più sopra è pure diverso da quelli ora indicati, e perciò lo diremo γ.

Il cuprocianuro di potassio β in cristalli trasparenti e monoclini, di colore giallo pallido, stando ad Ittner e Gmelin, scolorito, secondo Rammelsberg, Meillet e Moutiers. Hanno sapore amaro e metallico. Scaldandoli sprigionano una tenue quantità di acqua, forse igroscopica, divengono bianchi ed opachi, indi si fondono in un liquido trasparente di un azzurro pallido veduto per luce trasmessa, e in cui restano particelle di un rosso-bruno, per cui paiono di detta colore veduti alla luce riflessa, se il calore della fusione fu di un rosso moderato, la scomposizione non procedette più innanzi. Rammelsberg verificò che le particelle di rosso bruno contiene di rame ridotto e sommamente diviso. Allorquando si aggiunge qualche acido forte in piccola quantità al doppio cianuro in soluzione, si sprigiona acido cianidrico e si deposita cianuro rameoso, e si ha effetto somigliante valendosi dei sali ferrici o stannici, tranne che in questo caso precipita contemporaneamente dell'idrato ferrico e dell'idrato stannico. L'acido solfidrico non ne precipita che piccola quantità di rame metallico, e questa solo dopo lungo tempo. I sali di mercurio ne separano del cianuro di rame con formazione di cianuro di mercurio a scapito del cianuro di potassio. Gli alcali non lo decompongono.

Quando si ha il cuprocianuro cristallizzato e si tratta con acqua, esso vi si scioglie bevemente con separazione parziale di cianuro rameoso, il quale diviene opaco e si risolve in polvere bianca, la soluzione messa a svaporare fornisce dapprima de' cristalli del sale α, indi quelli del sale γ.

Le particolarità fino ad ora descritte sul cuprocianuro potassico appartengono al sale α, la cui formola, come notammo di sopra, corrisponde a Cu^2Cy^2,K^2.

Sale δ, $3Cu^2Cy^2,4KCy$. — Si forma per l'azione della potassa sul cianuro rameoso, e si depone cristallino, quando si prepara il sale α, dalla soluzione del cianuro rameoso nel cianuro di potassio, con aggiunta alternata di acido cianidrico e di potassa caustica.

Sale ε, $Cu^2Cy^2,6KCy$. — Fu scoperto da Gmelin e studiato da Rammelsberg. Si prepara col metodo di Rammelsberg per ottenere il sale α, il sale γ cristallizza posteriormente come più solubile, se la quantità di cianuro di potassio è notevole nel liquido, si ottiene il sale ε. Bragatto l'ottenne sciogliendo del rame nel cianuro di potassio o nel prussiato giallo in soluzione acquosa, con che si fa libera della potassa.

Cristallizza in prismi romboici, troncati in uno degli

spigoli laterali ed aventi 6 facce alle sommità. È permanente all'aria, ma diviene di un bianco azzurrognolo allorchè si conserva per lungo tempo. Scaldandola, i cristalli decrepitano e cominciano a bollire ad un calore molto superiore del convenente senza perdita d'acqua, formando un liquido azzurro alla luce trasmessa e di rosso bruno alla luce riflessa, e che non soggiace a maggiore decomposizione fino al rosso moderato. La materia fusa nel raffreddarsi si rassoda in una massa di colore bianco rosso per le particelle di rame che contiene. Reagisce sugli acidi e con sali ferrici come fa il sale a. Si scioglie facilmente nell'acqua, e scaldando la soluzione concentrata, essa deposita una quantità notevole di sale a. Il nitrato mercuroso lo precipita in verde e i sali ramici in giallo pallido.

Cupronocianuro di sodio. — Si versa del solfato di soda in quantità equivalente nella soluzione del cupronocianuro di bario, si filtra, si evapora e si ha il sale cristallizzato in aghetti che nulla subiscono dall'aria.

Cupronocianuro di ammonio, $Cu^2Cy^2,2AzH^3$. — Si forma nella preparazione del cianuro cupronocuprico diammoniacale, allorquando si continua il passaggio del gas ammoniaco. Indi si rediscioglono i cristalli agliformi e verdi depositati ed il liquido abbia perduto ogni colore, si concentra e si lascia raffreddare lentamente, con che il cupronocianuro di ammonio si depone in begli aghi prismatici e incolori, lievemente solubili nell'acqua, e la cui soluzione va di continuo decomponendosi, quando si mantiene in bollitura. Scaldandolo a 100° sprigionano del cianuro d'ammonio, e a temperatura alquanto più elevata non rimane che cianuro rameroso.

Cupronocianuro di bario. — Mollet l'ottenne versando soluzione di acido cianidrico sopra una mescolanza di carbonato di rame e di idrato di baryta, succede effervescenza, ogni cosa si scioglie e il liquido, di un colore cremisi, fornisce un residuo scolorito allorchè si evapora. Lo lavandolo con acqua, il cupronocianuro di bario si discioglie senza che il liquido sia colorato, e rimane del carbonato di baryta.

Cupronocianuro di bismuto. — Il cupronocianuro di potassio versato nei sali bismutici si induce un precipitato bianco-giallognolo, solubile negli acidi con sviluppamento di acido cianidrico.

Cupronocianuro di zinco. — Il sale cupropotassico a forma un precipitato bianco nei sali di zinco, solubile negli acidi con sviluppamento di acido cianidrico. Il sale cupreo v vi produce dei fiocchi bianchi cascosi.

Cupronocianuro di cadmio. — Si ingenera con sviluppamento di cianogeno allorchè si versa del cianuro di cadmio e potassio in una soluzione di sale di rame.

Cupronocianuro di ferro. — Ittner osservò che versando il sale cupropotassico in sali ferrici, si ha un precipitato giallo-verde, da cui gli acidi sciolgono il cianuro rameroso, lasciando un residuo di protocianuro di ferro. Rammelsberg lo dice bianco e che viraggia al giallo stando all'aria, diventando di un verde già bello alla superficie.

I cupronocianuri di potassio β e γ darebbero con sali ferrici un precipitato giallo, viraggiante al verde quando sta all'aria (Rammelsberg), altri affermano che è bianco (F. ed E. Rodgers). Con sali ferrosi non si ha precipitato.

Cupronocianuro di manganese. — Ittner ottenne dal cupronocianuro di potassio versando nei sali manganosi un precipitato bianco-giallognolo, solubile negli acidi con sviluppamento di acido cianidrico. Dal cupronocianuro γ Gmelin ebbe coi sali manganosi un precipitato bianco.

Cupronocianuro di piombo. — Il cupronocianuro potassico a formare coi sali di piombo un precipitato verde-biancheggiante, secondo che afferma Ittner, solubile negli acidi con sviluppo di acido cianidrico, sarebbe bianco stando a Rammelsberg. Il cupronocianuro potassico β precipita i sali di piombo in fiocchi piccoli e bianchi.

Cupronocianuro di uranio. — Il sale potassico γ aggiunto al cloruro di uranio si induce un precipitato in forma di polvere di un giallo pallido.

Cianuro rameroso-ramico e cupreso-cupreo.

$$CuCy^1\ Cu^2Cy^2$$

Allorchè si versa del cianuro di potassio in una soluzione di un sale ramico, si ingenera un precipitato giallo bruno di cianuro cupreo idratato, il quale a grado a grado perde del cianogeno e si converte in cianuro cupreo-cupreo (Wöhler e Gmelin). Si può eziandio ottenere, come fu indicato da Rammelsberg, precipitando un sale ramico con cupronocianuro di potassio. Lavato e seccato a temperatura ordinaria, è in forma di granuli cristallini ed in primo trasparenti e splendenti, di un verde che perde il giallognolo.

Dufau avrebbe ottenuto due composti di cianuro cupreo col cianuro cupreo, uno de' quali della formola già indicata $CuCy^1,Cu^2Cy^2$, e l'altro corrispondente alla formola $CuCy^1,2Cu^2Cy^2$.

Dufau, per preparare il primo, in una soluzione diversamente diluita di un sale ramico versa una soluzione pur diluita di cianuro di potassio, ovvero di acido cianidrico, in proporzioni tali da lasciare indecomposta una quantità notevole del sale di rame. Procede anche per altra via, cioè fa giungere del vapore di acido cianidrico nell'acqua in cui sta sospeso dell'ossido ramico. Il precipitato, che dapprima è giallo, passa rapidamente al verde, e svolge una quantità notevole di cianogeno. Il precipitato verde è di aspetto cristallino e contiene 1 atomo d'acqua, la quale perde a 100° senza decomporsi, a calore più elevato sprigiona cianogeno e si riduce a cianuro cupreo.

Trattandolo cogli acidi svolge acido cianidrico, forma un sale di rame e precipita del cianuro ramoso. Colla potassa caustica si converte in cianoferruro di potassio con separazione di ossido di rame. Si scioglie facilmente nell'ammoniaca, e per evaporazione spontanea del liquido azzurro formatosi depone cristallizzato in aghi verdi il cianuro cuprosi-cuprico bimmoniacale. Si scioglie nel cianuro di potassio, e ne risulta una soluzione incolora e di un bleu azzurro, la quale si converte subito in una massa cristallina, con aspetto perlaceo, di cianoferruro di potassio, dalla reazione si svolge cianogeno.

Il secondo composto di cianuro cuprico col cuprosi Cu^2Cy^2 si produce versando una soluzione mediocremente concentrata di cianuro potassico in altra di un sale ramico, finchè quasi tutto il sale ramico sia precipitato. Se ne ha una polvere amorfa di un colore giallo d'olivo, mentre si svolge in copia del cianogeno.

Tanto questo quanto il composto precedente sono poco stabili, talvolta si scompongono spontaneamente, tal altra per un breve riscaldamento di temperatura, e particolarmente quando vi è dell'acido cianidrico libero in grande eccesso, riducendosi in cianuro ramoso e sprigionando cianogeno.

Cianuro cuprosi-cuprico ammoniacale e cianuro cuprosi di cuprammonio $Cu^2Cy^2, CuCy^2, 2AzH^3 + H^2O$ $Cu^2Cy^2, AzH^3, CuCy^2 + H^2O$. — Allorquando si versa una soluzione di cianuro d'ammonio o in un sale ramico si sviluppa cianogeno in abbondanza e si forma un precipitato verde-azzurro della composizione indicata. È un polvere amorfa, leggermente solubile nell'acqua, che tinge di azzurro-violaceo, e bollendolo svolge ammoniaca e dà origine a cuprocianuro di ammonio che rimane in soluzione ed a cianuro cuprosi che precipita. A temperatura ordinaria quando è secco non si altera, a 100° perde acqua ed ammoniaca, a calore più elevato si trasforma rapidamente in cianuro cuprosi.

Il cianuro cuprosi che precipita dalla bollitura del composto ammoniacale è di colore più o meno bruno, qualunque non sia diverso per la composizione dal cianuro bianco.

Cianuro cuprosi-cuprico bimmoniacale
$Cu^2Cy^2, CuCy^2, 4AzH^3$ $(AzH^3)^2Cu^2Cy^2, (AzH^3)^2CuCy^2$.
Il cianuro ammoniacale descritto precedentemente si scioglie facilmente nell'ammoniaca e forma un liquido celestognolo, il quale per evaporazione spontanea depone in bagli aghi verdi il cianuro bimmoniacale.

Una maniera più conveniente per prepararlo è quella di condurre una corrente di acido cianidrico nell'ammoniaca, in cui sia stemperato dell'ossido di rame, questo dapprima si scioglie, indi comincia ad comparire di aghi di un verde splendente, che vanno crescendo rapidamente in quantità, e l'operazione è a termine allorquando il liquido, posto a raffreddare, deposita di nuovi cristalli.

Si può anche avere sciogliendo cianuro ramoso nell'ammoniaca ed esponendo all'aria il liquido incoloro, e, quando è fatto azzurro, mettendolo a evaporare.

È in aghi prismatici, di un bel verde e con iridescenze metalliche, non soffre alterazione dall'aria, non si scioglie nell'acqua, e coi varii reagenti si comporta come il composto ammoniacale descritto in precedenza.

Cianuro cuprosi-cuprico triammoniacale.
$Cu^2Cy^2, CuCy^2, 3(AzH^3)^2 =$
$(AzH^3)^2, AzH^3, Cu^2Cy^2, (AzH^3)^2, CuCy^2$.
Si scioglie il composto bimmoniacale nell'ammoniaca acquosa e calda, e per mantenere l'ammoniaca in eccedenza si fa passare del gas ammoniaco nel liquido mentre si va raffreddando, durante il raffreddamento si depongono aghi prismatici o lamine cristalline di un bel azzurro, che perdono ammoniaca all'aria e passano al verde.

Cianuro doppio cuprico bimmoniacale,
$CuCy^2, 2Cu^2Cy^2, 2AzH^3)^2 =$
$= (AzH^3)^2, CuCy^2, (AzH^3)^2, Cu^2Cy^2, Cu^2Cy^2$
Allorquando si versa una soluzione ammoniacale di ossido ramico nell'acido cianidrico acquoso fino a che l'odore ammoniacale prevalga manifestamente, se ne ha un liquido giallo-gialloso, questo si scalda a bollitura e, mantenendolo caldo, si va gradatamente aggiungendo dell'ammoniaca finchè scompaia il colore azzurro carico, ed appariscano lamette cristalline giallo-verdi dopo un certo tempo.

Il liquido del cianuro filtrato, e nel raffreddare depone lamine rettangolari verdi, di una splendore notevole. Sono del composto di cui abbiamo dato la formola, più 2 atomi d'acqua. Allorquando si scalda con volumi eguali di ammoniaca caustica e di carbonato d'ammoniaca in soluzione non troppo diluita, se ne ha un liquido azzurro, il quale dopo aver bollito un ora depone lamine azzurre o splendenti del composto azzurro.

Il composto di cui si tratta è quasi insolubile nell'acqua fredda e decomponibile nella bollente con formazione di una sostanza bruna. Trattato cogli acidi diluiti depone del cianuro ramoso bianco, che poi si scioglie scaldando e svolgendo acido cianidrico. Le laminette idratate passano all'azzurro allorquando si digeriscono con un alcali caustico o carbonatato, operando anche a freddo.

Mouthiers, precipitando il solfato di rame col cuprocianuro d'ammonio, e ebbe un composto giallo a cui assegnò la formola $(AzH^3)^2Cu_2Cy^2, 2Cu^2Cy^2, H^2O$.

Cianuro ramico o cianuro cuprico $CuCy^2$. — Non si conosce che a stato di idratazione, e si ottiene in forma di un precipitato giallo bruno, allorquando si aggiunge del cianuro di potassio alla so-

luzione di un sale ramico oppure si fa agire l'acido cianidrico sull'acetato ramico in soluzione. È un composto molto instabile, che si sdoppia spontaneamente, ed anche a temperatura ordinaria, in cianogeno ed in cianuro cupreso-cuprico idratato. Del rimanente è poco conosciuto.

Guignet afferma che il cianuro ramico non si consegue che aggiungendo del cianuro di potassio in esuberanza al solfato ramico, precipita coll'aspetto di una materia giallo-verde, la quale successivamente si discioglie. Se, per lo contrario, il cianuro di potassio è aggiunto ad un'eccedenza di sale ramico, si svolge cianogeno e precipita cianuro ramoso.

Cupricianuro di potassio,

$$CuCy^2, K^2Cy^2 = Cu(Cy^2, K^2)$$

Nella preparazione del cianuro ramico indicata da Guignet, il precipitato si ridisciogliendo, come notammo, nell'eccedenza del cianuro di potassio. La soluzione è scolorita, e svaporandola depone i doppi sali in cristalli romboedrici. Si scioglie in $^3/_4$ del suo peso di acqua a 15° ed in $^1/_2$ di acqua bollente. La soluzione satura bolle a 120° circa. Trattandola con un alcali fisso dà precipitato, coll'ammoniaca si colora in azzurro.

CIANURO DI RODIO (*chim. gen.*). — È noto il cianuro rodico, Rh^2Cy^6, che fu studiato da Martius.

Per prepararlo si prende del cianuro rodicopotassico e si decompone col mezzo del acido acetico, precipita nella forma di una polvere di un rosso carmino pallido, solubile nei cianuri alcalini, e che per calcinazione lascia un residuo di rodio, difficilmente attaccabile dagli acidi.

Cianuro rodicopotassico,

$$Rh^2Cy^6, 6KCy = (Rh^2Cy^{12})''' K^6.$$

Corrisponde per la sua composizione ai ferricianuri, ma ne differisce per la facilità colla quale è decomposto dagli acidi.

Si prepara fondendo dal cloruro doppio di rodio e di ammonio col cianuro di potassio, ovvero del rodio metallico col prussiato giallo. Somiglia all'iridocianuro di potassio, dal quale tuttavia differisce per essere decomposto dall'acido acetico, mentre il sale d'iridio corrispondente rimane inalterato.

CIANURO DI RUTENIO (*chim. gen.*). — Si conosce il cianuro $RuCy^3$, i quale si depone in forma di un precipitato di un viola azzurro cupo dalla soluzione del rutenociano di potassio, quando le si aggiunga dell'acido cloridrico e poi si scalda. Il precipitato contiene una tenue quantità di cianuro di potassio.

Acido rutenocianidrico, $RuCy^2, H^4$. — Precipita in forma di lamine bianche e perlacee allorquando si aggiunge dell'acido cloridrico e dell'etere ad una soluzione di rutenocianuro di potassio. È solubile nell'acqua e nell'alcole, possiede sapore astringente ed una reazione acida ben manifesta, ed esposto all'aria si colora lievemente di azzurro.

Rutenocianuro di potassio, $RuCy^2, K^4 + 3H^2O$. — Si prepara fondendo 1 parte e $^1/_2$ di cianuro di potassio polverizzato con una parte di doppio cloruro di rutenio e di ammonio o clororutenitato d'ammonio. Si scioglie nell'acqua bollente la materia fusa, si filtra, e dal liquido nel raffreddare il sale cristallizza in piccole tavole quadrate, scolorite e trasparenti, che hanno i loro spigoli troncati dalle faccie dell'ottaedro. È isomorfo col ferrocianuro di potassio, tanto che i due sali cristallizzando insieme in qualsivoglia proporzione non possono essere separati, per cui il rutenocianuro non può aversi puro fondendo del rutenio col prussiato giallo di potassa.

Quando si fa gorgogliare una corrente di cloro in una soluzione del sale, questo dapprima passa a un colore giallo-bruno, indi ad un verde cupo. Concentrando il liquido non si ottiene un composto cristallizzato, ma nella reazione probabilmente s'ingenerà un rutenicianuro analogo ai ferricianuri.

I rutenocianuri solubili forniscono colle soluzioni dei sali metallici le reazioni seguenti:

Coi sali di ferro (ferrosi) precipitato viola chiaro.
» » (ferrici) » azzurro-violaceo cupo.
» di rame » rosso-bruno.
» di mercurio (mercurosi) precipitato bianco.
» di piombo precipitato bianco.
» di zinco precipitato bianco.
Col bicloruro di platino formano un liquido di un bruno cupo.

CIANURO DI RUBIDIO (*chim. gen.*). — Si conosce il cianuro $RbCy$, il quale cristallizza in piccoli cubetti alterabilissimi, e il ferricianuro $FeCy^6Rb^3, 4H^2O$, il quale è in bei cristalli di color giallo, che sembrano appartenere al tipo del prisma obliquo dissimetrico.

CIANURO DI STAGNO (*chim. gen.*). — Allorquando si aggiunge un cianuro alcalino ad una soluzione di un sale stannoso, ne precipita del idrato stannoso, e nel liquido rimane disciolto un poco di stagno. Facendo agire del solfuro stannoso nel cianuro potassico bollente, vi si discioglie in tenue quantità, ma aggiungendovi dell'acido cloridrico lo stagno ne è precipitato. Nell'altro si conosce relativamente ai cianuri di stagno.

CIANURO DI TALLIO (*chim. gen.*). — Aggiungendo con precauzione del cianuro di potassio ad una soluzione satura di carbonato di cadmio, precipita il cianuro di questo metallo, in forma di una polvere cristallina, o bianca o bruniccia, solubile nell'acqua e nell'alcole ed in un'eccedenza di cianuro alcalino. Si può anche preparare sciogliendo l'idrato di tallio nell'acido cianidrico.

CIANURO DI TITANIO (*chim. gen.*). — Weler e

Fr. Determiner ottenere il cianuro di titanio prendendo una soluzione di platino greggio fatta nell'acqua regia ed aggiungendovi del cianuro di potassio, precipita il cianuro di titanio insieme coi cianuri di palladio e di rame. Si raccolgono il precipitato e si scalda a rovente in una storta: il cianuro di titanio si sublima coll'aspetto di una materia grigia, poco solubile nell'acqua, la cui soluzione è precipitata in bianco dall'ammoniaca, in giallo-rosso dalla tintura di galla, e forma un color bianco reagendo colla stagno e l'acido cloridrico. Avvertiamo che si è incerti se il corpo descritto sia il vero cianuro di titanio; alcuni lo suppongono un cloruro impuro.

Azocianuro di titanio, $Ti^3Cy^4, 3Ti^3Az^4$. — Per un certo tempo l'azocianuro di titanio fu considerato come titano metallico, e devesi a Wöhler se ne conosciamo esattamente la natura.

Si produce casualmente negli alti forni in cui si riducono i minerali di ferro, e sembra che la sua formazione si colleghi con quella del cianuro di potassio. Per prepararlo si fa una mescolanza di acido titanico e di ferrocianuro di potassio secco, e si calcina entro crogiuolo coperto, alla temperatura della fusione del nickel. Se ne ha una massa bruna e porosa, non fusa, da cui l'acqua non toglie che tracce di potassa, e nel cui interno si discernono col mezzo del microscopio dei globetti di colore rameno, i quali si comportano con reattivi, come fanno i cristalli dell'azocianuro trovati negli alti forni.

L'azocianuro di titanio è in bei cubi di aspetto rameno, scaldati a rovente entro canna di porcellana, in cui si mandi una corrente di vapore d'acqua, dà nascimento ad idrogeno libero, ad ammoniaca e ad acido cianidrico. Quando si opera senza avere polverizzato i cristalli, si trova che il residuo mantiene la loro forma cubica, sebbene consti di acido titanico; ma in effetto consiste di un aggregazione di cristallini microscopici, identici con quelli del minerale, che è noto col nome di nantazite.

L'azocianuro di titanio, ridotto in polvere, e scaldato coll'ossido di rame, o di piombo, o di mercurio, produce effetti di riduzione al gagliardo, che succede l'incandescenza e se ne svolge tanto calore che il rame ridotto rimane fuso in globetti.

Scaldato in corrente di cloro secco dà origine a cloruro di titanio liquido e ad un sublimato giallo, il quale risulta dalla combinazione del cloruro di titanio col cloruro di cianogeno.

Il detto azocianuro, ridotto in polvere e calcinato coll'idrato di potassio, svolge ammoniaca e forma del titanato potassico.

CIANURO DI ZINCO (*chim. gen.*). — Il cianuro di zinco, $ZnCy^2$, si prepara mescolando una soluzione di acetato di zinco coll'acido cianidrico diluito, il quale precipita tutto lo zinco (Wöhler). Oppermann lo ottenne da una soluzione di solfato di zinco, mista equivalente ad equivalente con acetato di soda e lievemente intorbidita con acido acetico, facendovi aggiungere dell'acido cianidrico in vapore. Si lava il precipitato, che è privo di ferro quand'anche la soluzione ancora ne impura. Si può anche preparare coll'idrato zincico e l'acido prussico, ovvero col cianoferrato d'ammoniaca e il solfato di zinco non contenente ferro.

Qualora si volessero adoperare il solfato o il cloruro di zinco puri coll'acido cianidrico non si otterrebbe precipitato.

È in forma di una polvera bianca o cristallina, insolubile nell'acqua e nell'alcool, solubile nei cianuri alcalini, e che secca e distillata fornisce un residuo nero di carbone di zinco.

Cianuro di zinco e di potassio. $ZnCy^2, 2KCy$. — Si prepara sciogliendo il cianuro di zinco nel cianuro di potassio, evaporando, e sale doppio cristallizza in ottaedri regolari, grandi, incolori, pellucidi ed inodori, di sapore zuccherino e di lieve reazione alcalina. Scaldandoli decrepitano senza alterazione, indi si fondono. È solubilissimo nell'acqua fredda, stabile all'aria, e la soluzione acquosa ha un debole odore di acido prussico. Bastano piccole quantità di acido cianidrico, solforico ed acetico per precipitarne il cianuro di zinco, il quale poi si ridisciolga aggiungendo nuovo acido.

Cianuro di zinco e di sodio. ($2ZnCy^2, NaCy + 5HO$). — Si ottiene mescolando il cianuro di zinco con quello di soda e concentrando la soluzione, per indi collocarla sotto campana al di sopra dell'acido solforico. Il doppio cianuro cristallizza in lamine splendenti che raccolgonsi 24,24 per 100 di acqua, la quale perdono completamente a 200°. È molto solubilissimo nell'acqua.

Cianuro doppio di zinco e di ammonio,

$$ZnCy^2, 2AzH^3Cy$$

Cornil e Berthemot l'ottennero sciogliendo del cianuro di zinco nell'ammoniaca caustica e lasciando il liquido ad evaporazione spontanea. Cristallizza in prismi romboidali incolori ed efflorescenti, e svolge odore ammoniacale e prussico ad una volta. Non si scioglie nell'acqua che incompletamente con separazione di cianuro di zinco.

Cianuro di zinco e di bario, $BaCy^2, 2ZnCy^2$. — Precipita in forma di una polvera bianca, pochissimo solubile nell'acqua, allorquando si versa una soluzione acquosa di cianuro di zinco e potassio in altra di acetato di barita (Hammelsberg). Berzelius opina che risulti da una combinazione di barita col cianuro di zinco, dacchè nella reazione si separa dell'acido cianidrico, comunque sia, è noto che contiene costantemente un poco di potassio.

Cianuro di zinco e calcio. — Sale decrepitamente solubile, che si forma tra il cianuro di zinco e il cianuro di calcio.

Cianuro di zinco e piombo, $PbCy^2,2ZnCy^2$. — È un precipitato bianco.

CICER ARIETINUM o CECE (*chim. agron.*) — È una pianta che fa parte della famiglia delle leguminose, e viene dai botanici denominata *cicer arietinum*, coltivata assai largamente fra noi, perchè serve di nutrimento ai contadini, cotta che sia in minestra e svestita della buccia esterna che copre i cotiledoni del seme. Essa conta due varietà, l'una bianca, l'altra colore di caffè torrefatto, e la semente è portata da un baccello corto e tondo. Lo stelo della pianta è piuttosto legnoso, le radici a fittone, gli steli a zig zag e piuttosto pelosi, le foglie alterne, alate ed impari, e ordinariamente composte di undici fogliolino ovali, pelose, dentate ed accompagnate da stipule egualmente dentate.

Il cece è il legume favorito della povera gente de' paesi meridionali. Nella regione dove vegeta in piena terra l'arancio si semina in autunno, ma dove comincia la regione dell'olivo diventa una pianta marzuola o primaverile, benchè non tema guari il freddo.

I terreni da lui preferiti sono gli asciutti e mobili, e cresce benissimo anche nei terreni calcari, ma dove la calce è saturata dall'acido solforico si forma al seme una pelle così coriacea che non si riesce a cuocerlo, per quanto si faccia bollire, e si cerchi di rendere alcalina l'acqua dove si scalda.

Quello che presenta di singolare nella sua vegetazione questa pianta è che durante la maggior vigoria della vita secerne dalle glandule delle foglie un umore acre ed acido capace di corrodere le scarpe e le calze di chi passa pei campi ove essa cresce (1). Sotto all'influenza di soverchia umidità, il cece soffre fino a perirne, e quando è di giovane vegetazione deve essere sarchiato.

Per toccare la maturanza il cece esige egual quantità di calore, di quella che vuole il frumento.

Il grano di cece è assai nutriente, ma noi non possediamo finora una analisi esatta della pianta intera e del seme, meno quella delle ceneri dataci dal Berthier, giacchè, essendo una pianta che cresce nei nostri paesi, ed è coltivata nelle provincie meridionali dell'Europa, non abbiamo qui finora chi siasi applicato con amore a studiare le sementi che fra noi sostituiscono le patate e le carni dei popoli dei paesi settentrionali. Io mi sono assunto il carico di fare un'analisi immediata dei semi di cece, ed eccone il risultato messo a confronto con quello dei semi di fava, di piselli e di due varietà di fagioli.

Tabella dimostrante la composizione immediata delle seguenti leguminose

	Fava comune	Fava verde	Fagiuoli bianchi	Fagiuoli verdi dissecc.	Piselli verdi	Piselli franti	Ceci bianchi	Ceci neri
Amido, zucchero, ecc.	51,50	55,85	55,70	60,00	58,70	53,50	56,22	49,93
Sostanze azotate	24,40	29,05	25,50	27,00	23,80	25,40	24,07	23,82
Materie grasse	2,50	2,00	2,80	2,60	2,10	2,00	3,23	4,07
Cellulosa	3,00	1,05	2,90	2,00	3,50	1,90	2,75	8,32
Sali	3,60	3,65	3,20	3,30	2,10	2,50	3,04	3,02
Acqua	15,00	8,40	9,90	5,20	8,30	9,70	11,71	10,84
	100,00	100,00	100,00	100,10	98,50	95,00	101,02	100,00

Dai numeri riportati in questa tabella si osserva che le due varietà del cece nulla hanno da invidiare alla facoltà nutriente del pisello, se si tiene conto della materia azotata. Non avvi pertanto da far le meraviglie se i nostri contadini li pregiano assai come vivanda, e ne mangiano molti, come pure ne danno in abbondanza ai maiali, i quali sotto tal regime si ingrassano. Anzi è da osservarsi che sotto questo rapporto i ceci superano tutti gli altri legumi, come ricchi maggiormente di materia grassa, di quella che siano gli altri legumi la cui composizione fu riferita. Nelle nostre campagne vi è la persuasione che alla ghianda deficiente per ingrassare i maiali non si possa sostituire di meglio del cece. Ed infatti questo è ragionevole, e tale lo troveremo se metteremo a confronto la composizione dei legumi con quella delle ghiande, quale ci è data dal Boussingault e che qui riportiamo.

Composizione delle ghiande scorticate.

Principii azotati	5,00
Materie digeribili non azotate	64,50
Olio bianco fluidissimo	4,30
Legnosa non digeribile	4,60
Materie saline	1,60
Acqua	20,00
	100,00

(1) L'acidità che trasuda dalla foglia del cece deriva da un misto degli acidi ossalico, acetico e malico, e forse, stando al Dispan, da un acido speciale della pianta.

La materia grassa delle ghiande ascende a 4,2 mentre ceci neri a 4,07. Vi è dunque pochissima differenza, che anzi potrebbesi dire insignificante.

Le ceneri di ceci furono analizzate dal Berthier, che le trovò così composte in 100 parti:

Carbonato di potassa e di soda	27,10
Cloruro di potassio	0,90
Solfato di potassa	9,30
Carbonato di calce	50,00
Fosfato di calce	9,90
— di magnesia	1,40
Silice	1,40
	100,00

Il cece dà un prodotto per ettaro di 15 a 35 ettolitri di semente, e di chil. 1200 a 2500 pesando l'ettolitro chil. 80. Il rapporto fra grano e paglia è da 1 a 2,8. La paglia buona per i bovini ascenderà da chil. 3360 a 7540. Se ne seminano da 180 a 220 litri per ettaro, il Keller, prof. di agraria nella R. Università di Padova, parlando della farina di ceci usata largamente nella Dalmazia come cibo che si mescola colla farina di cereali, attribuisce a questa la causa funesta di far nascere alcune malattie gravissime in chi ne fa uso. « Forse, egli dice, questa pianta destinata soltanto per il bestiame? La paralisi, anzi la paraplegia è la conseguenza di chi si ciba della farina di cece, tanto da sè sola, come mista ad altre farine. La società, tanto propensa nell'opporsi al maltrattamento degli animali, dovrebbe interessarsi delle condizioni di agricoltori costretti di darsi a tal vitto per mancanza d'altro, o per avidità di lucro. Quello che è la farina di granturco guasta e male maniata rispetto alla pellagra in Italia, è, rimango io, la farina di cece per alcune contrade della Dalmazia, ma colla differenza che rapporto alla farina di frumentone, più pronti sono i rimedi e più facile è la sostituzione, quanto a la farina di cece, più difficile riesce a scoprire la frode ».

Il Keller non ci dice su quali basi egli fondi queste sue asserzioni, giova credere che un agronomo tanto diligente le abbia ben ponderate prima di emetterle; comunque sia non si dimentichi giammai che il cece può essere, per la quantità di azoto che contiene, uno dei prodotti più nutrienti per le genti di campagna, non a chiarsi solamente di granturco o di castagne.

CICLAME (*botan.*) — È una pianta della famiglia delle primulacee (*cyclamen europaeum*), chiamata volgarmente *pan porcino*, e conosciuta nella farmacia col nome di *arteanite*. È indigena e si trova nei luoghi montuosi, ascosi e ombrosi; sebbene sia assai umile, questa pianta mostra offrire un elegante semplicità per i suoi fiori porporini e per la forma cordata rotonda delle sue foglie, tutte radicali, le quali hanno la pagina superiore marmoreggiata e quella inferiore di colore rossastro. Si usa in medicina, però assai di rado al presente, il suo ceppo, chiamato impropriamente radice, esso ha la forma di una piccola pagnotta carnosa arrotondata, da cui si dipartono le vere radici filiformi.

Questa così detta radice è bianca al di fuori, bianca nell'interno, ha un sapore acre e caustico, e sebbene col essiccarsi perda alquanto della sua efficacia, tuttavia è ancora insopportabile al gusto. Contiene ciclamina, gomma, fecola, albumina, pectina, malati, cloruri e solfati alcalini e calcari. Ha proprietà emetiche purgative, è idragoga. È quasi dimenticata, per l'incostanza delle sue proprietà e per la facilità di sostituirla con altri medicamenti di azione più sicura.

La preparazione meno obbliata è l'unguento di arteanite, il quale si ottiene con sugo di ciclame e di cocomero asinino fatti bollire con olio, cera e colofonia fino a perfetta evaporazione dell'acqua.

CICLAMINA (*chim. gen.*) — Principio attivo dell'*arteanite* o *pan porcino* o *ciclamen europaeum*. La *arteanite* vedi fu detto su la composizione generale dei tubercoli di ciclame, ora aggiungeremo che il De Luca vi trovò della gomma dell'amido ed una materia zuccherina la quale si trovò non essere altro che mannite. La *arteanite* (vedi) discorrendo delle proprietà di una sostanza, considerata come principio attivo del ciclame, che fu descritta da Saladin, ma che sembra certamente non sia altro che una mescolanza di più materie, poichè fu il De Luca che nella ciclamina riuscì ad isolare il detto principio in istato puro. Per estrarne la ciclamina si spreme il sugo dai tubercoli, e si scalda a 80°, con che la ciclamina si coagula. Si raccoglie, si fa rimescolare nell'alcool bollente, il quale si depone nel raffreddare, e si secca sotto campana con acido solforico.

È una sostanza bianca, amorfa, sonora, opaca, leggiera, friabile, di sapore lento a svilupparsi, ma di un acredine speciale e che irritacca la gola. Esponendola all'umido, assorbe dell'acqua ed aumenta di volume; la proporzione dell'acqua assorbita può salire fino a 50 per 100. Sotto l'acqua a temperatura comune si rigonfia in una gelatina opalina, viscosa e molto appiccaticcia, poi si scioglie e la soluzione spumeggia come fa la saponata; si coagula tra 60 à 75°, per tornare liquida, quando è fredda, ed a capo di due o tre giorni. Tornata liquida, si coagula di nuovo se pongasi al calore. La soluzione alcoolica messa a evaporare, rimane in agglomerazioni amorfe e bianche che imbrunano all'aria. In soluzione acquosa, ed alla luce, depone col tempo e progressivamente un prodotto amorfo e bianco, che si scioglie scaldando, chiusa in cannelli suggellati ed alla luce depone cessando la stessa prodotto, che si rimescoglie scaldando blandamente e si coagula crescendo la temperatura, per rimescolarsi ancora,

col tempo, nel liquido freddo. Probabilmente tale prodotto è un isomero della ciclamina.

In soluzione la ciclamina non è colorata dall'iodio, non fermenta col lievito di birra; assorbe i vapori di cloro e di bromo, coagulandosi ma senza colorarsi, purchè l'uno e l'altro non siano in eccedenza.

La ciclamina si scioglie nell'acido acetico, e in tale soluzione non è coagulata dal calore, si scioglie pure nell'acido cloridrico, se non che, scaldando, si ha coagulazione e produzione di glucosio. Coll'acido nitrico forma prodotti acidi, combinabili cogli alcali; coll'acido solforico reagisce, lo colora di giallo, poi di rosso viola, e l'acqua fa svanire la colorazione e induce un precipitato bianco, coll'acido galico dà un coagulo, coll'acetato di piombo ammoniacale un precipitato, non reagisce col bicloruro di mercurio, con la potassa fusa svolge idrogeno e dà origine ad un acido speciale. A blando calore e colla sinaptasia si sdoppia, formando del glucosio.

Si scioglie a freddo, ma lievemente, nel alcole e nello spirito di legno, copiosamente a caldo, senza che si alteri, come fa colla glicerina; è insolubile a caldo ed a freddo nel cloroformio, nell'etere, negli olii essenziali, nel solfuro di carbonio e nella trementina. Scaldata su lamina di platino, fornisce un residuo carbonoso che si brucia senza residuo. De Luca le attribuì la formula $(C^2H^4O)^n$, e Martius, dall'analisi di Kingler, $C^{30}H^{34}O^{10}$ non contiene nè solfo, nè fosforo, nè azoto.

Martius facendola bollire cogli acidi diluiti ne ritrasse del glucosio ed un nuovo composto, che non fu poi esaminato, ed a cui diede nome di *ciclamiretina*. Lo sdoppiamento avverrebbe conforme all'equazione:

$$\underbrace{C^{30}H^{34}O^{10}}_{\text{ciclamina}} + 2H^2O = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{glucoso}} + \underbrace{C^{24}H^{16}O^6}_{\text{ciclamiretina}}$$

Possiede azione venefica, la quale si manifesta quando s'inietta nel polmone e nel tessuto cellulare, producendo la morte nei diversi animali, mentre apparisce innocua quando è presa per ingestione ossia in bevanda. Di fatto, mentre con una quantità di 1 a 4 gr. furono uccisi de' conigli, degli uccelli, delle rane, iniettando del succo di ciclame, non rimasero poi offesi de' conigli a cui se ne fece trangugiare fino a 10 grammi, ed i maiali possono cibarsi de' tubercoli e non ne soffrono punto. Ai pesci, per lo contrario, il succo di ciclame è mortale, bastandone 1 cent. cubo, diluito in 3 litri d'acqua.

La ciclamina tenuta in atmosfera umida si copre di vegetazioni, tra cui una di un bel rosso porpora, che è un alga, che fu esaminata da Montagne, il quale le diede nome d'*hydrocrocus cyclaminus*, similmente si colorano di porpora i tubercoli tagliati a fette, e tenuti a blando calore in istufa.

CICORIA (*chim. gen.*) — È la radice del *cichorium intybus*, la quale, quand'è disseccata, torrefatta e polverizzata, si usa in larga copia per mescolarla al caffè, affine di temperarne l'azione soverchiamente eccitante sui nervi. Le si dà anche il nome di cicoria selvatica, e quando si faccia crescere la pianta in luogo umido e non illuminato, essa cresce scolorita, assottigliata, senza perdere il sapore amaro che possiede in istato naturale, e si usa in allora per insalata.

Le foglie adulte sono amarissime ed inodore, sebbene per distillazione forniscano un idrolato odoroso e di amarezza manifesta.

La radice è lunga, bianca, grossa come il dito, e quando sia torrefatta e usata da sola produce effetti lassativi e ha gusto sgradevole.

Bibra analizzò la parte organica delle radici della cicoria, tanto coltivata, quanto selvatica, e vi trovò le seguenti sostanze:

	Coltivata	Selvatica
Materia grassa insolubile nell'alcole	0,07	0,47
Materia resinosa	0,84	0,96
Acido organico precipitabile da sottoacetato di piombo, ma non dall'acetato neutro	1,01	1,18
Acido organico precipitabile dai due acetati di piombo	2,54	2,51
Zucchero	22,08	37,84
Inulina	10,12	10,90
Albumina	0,12	0,15
Acido tannico	tracce	tracce
Olio volatile	tracce	tracce
Fibra legnosa	54,21	46,00
	99,99	99,98

Come appare dal prospetto riportato, la differenza principale che sussiste tra le due varietà di cicoria sta nelle proporzioni dello zucchero e dell'inulina, e si vede anche che nulla vi si contiene di paragonabile coi principî immediati che danno qualità al caffè.

Anderson riscontrò in una cicoria coltivata nel Yorkshire 1,6 per 100 di azoto, e 3,6 per 100 di ceneri; in altra derivante da Glasgow trovò 1 per 100 di azoto e 6,7 per 100 di ceneri. Nelle foglie, per 100 parti, trovò 1,42 per 100 di ceneri e 90,90 di acqua.

Le ceneri della radice di cicoria furono analizzate da alcuni chimici inglesi, i quali vi trovarono in abbondanza gli alcali, gli acidi solforico e fosforico e de' cloruri.

Noi riportiamo nel quadro seguente i resultati delle loro indagini analitiche.

	Radici						Foglie
	Anderson	Graham, Stenhouse e Campbell					Anderson
		Yorkshire	Yorkshire	Inghilterra		Guernesey	
Potassa	34,6	55,2	37,07	27,13	40,20	41,41	46,6
Soda	8,9	—	8,99	16,46	2,77	4,92	—
Calce	10,1	7,9	10,38	10,53	6,79	6,85	11,3
Magnesia	6,7	4,1	5,83	7,87	4,66	4,97	2,6
Sesquiossido di ferro	0,8	1,0	4,22	3,41	7,24	4,55	1,0
Silice	4,4	1,3	3,81	2,61	12,75	10,52	0,8
Acido solforico (anidride)	15,2	6,2	10,95	11,48	7,32	7,77	7,1
Acido fosforico (anidride)	16,2	13,0	11,81	12,29	9,00	8,59	7,1
Cloruro di potassio	—	2,3	—	—	—	—	1,6
Cloruro di sodio	3,8	8,8	—	—	—	—	1,1
Cloro	—	—	5,46	5,10	4,39	5,89	—
Acido carbonico (anidride)	—	—	1,97	3,14	3,81	4,12	20,5
	100,7	99,8	100,49	100,02	99,53	99,59	99,07

Allorquando si sottopone all'arrostimento la radice di cicoria, si ottiene a prodotto un olio volatile, il quale può essere condensato in forma di un liquido di colore giallognolo, di odore pungente e sgradevole e che tinge la pelle permanentemente in bruno scuro, contiene dell'acido fenico. L'infusione della radice torrefatta ha sapore sgradevole, fornisce zucchero non decomposto, una sostanza amara, un olio empireumatico, degli acidi organici precipitabili dai sali di piombo, ed alcune materie le quali posseggono un forte potere riduttore sui sali d'oro e d'argento. Fa dunque di non abusarne, poichè in quantità soverchia induce nausea e talvolta dà la vertigine.

CICORIA (*farm. ed econ. dom.*). — La cicoria comune o radicchio (*cichorium intybus* L.) è una pianta perenne della famiglia delle composte, assai comune in tutta Europa e conosciuta volgarmente come una pianta di proprietà toniche. In medicina si preferisce la varietà selvatica o spontanea a quella coltivata, la quale si usa nell'economia domestica in forma di insalata. Di questa pianta si usano le foglie e le radici. Queste ultime torrefatte costituiscono il così detto *caffè di cicoria*.

Il sugo di cicoria si prepara colla pianta recente e per lo più colle foglie. L'estratto si prepara o evaporando il sugo chiarificato, oppure il prodotto della lisciviazione delle foglie o delle radici secche. Le foglie secche forniscono un quarto del loro peso di estratto e le radici solo un ottavo.

Nell'economia domestica si usano le prime foglie che mette la pianta e mentre sono tenere. Esse sono tanto più ricche di principio amaro, quanto più sono adulte, fino ad un certo punto, oltre il quale non solo diminuisce il principio amaro, ma si fanno ancora rigide e difficili a digerirsi. Per evitare questi inconvenienti si suole seminare la cicoria molto fitta così le foglie si mantengono tenere, per uno stato di clorosi parziale. Anzi talvolta la cicoria si coltiva in luoghi quasi affatto privi di luce, affinchè la clorosi sia anche maggiore; in tal caso la pianta cresce con foglie magre, lunghe e bianchiccie, senza che tuttavia perda la sua amarezza, per tal modo si ottiene quella sorta di erba da insalata che si chiama *barba di cappuccino*.

La cicoria contiene un principio estrattivo amaro, cicorifilla, inulina, gomma elastica, sostanza zucherina, albumina e sali diversi, fra i quali vi ha il nitrato potassico.

Nell'economia domestica si fa uso di un'altra sorta di cicoria, cioè del *cichorium endivia* L., di cui si conosce la varietà a foglie lunghe e quella a foglie increspate. La composizione di questa pianta è analoga a quella della cicoria comune. Essa però costituisce una sorta di erbaggio più pregiato, perchè coltivandola si ottengono ciuffi di foglie molto ravvicinate, delle quali quelle del centro sono tutte tenere e clorotiche, perciò in migliori condizioni come sostanze alimentari.

In medicina e nell'economia domestica si usano spesso le foglie del tarassaco, dente di leone, o piccolo grassone (*leontodon taraxacum* L.) invece di quelle della cicoria comune, e la sostituzione non è biasimevole perchè queste piante godono delle stesse proprietà e hanno composizione affatto analoga. In estate queste foglie sono più amare che non in altra stagione.

CICUTA (*chim. gen.*). — Si hanno tre piante diverse le quali portano il nome di cicuta, e tutte tre fornite di azione venefica; sono la *cicuta officinale* o *cicuta maggiore* (*conium maculatum*), la *cicuta*

virosa (*cicuta virosa* o *cicutaria aquatica*), finalmente la *cicuta dei giardini* o *cicuta minore* o *falso prezzemolo* (*æthusa cynapium*), e questa, poichè somiglia al prezzemolo, non infrequentemente usata in iscambio, produce de' funesti effetti.

La cicuta officinale contiene due alcaloidi, la *cicutina* o *cicutina* e la *conirina* (*vedi*). Seccandola perde la sua efficacia velenosa, e, stando a Müller, quando si conserva per un anno. Anche l'estratto, sia alcolico od acquoso, diminuisce facilmente della sua forza.

Dalle parti verdi Landerer avrebbe estratto, oltre i due alcaloidi mentovati, una tenue quantità di olio, fornito di azione sommamente venefica.

Simon estrasse dalla radice della cicuta virosa un olio essenziale, in cui non riscontrò le qualità venefiche della radice, ed Ankum, posteriormente, ne riconfermò l'innocuità sulla economia animale. Volendo poi conoscere quale sia il principio tossico di tale radice, non riuscì mai nell'intento, poichè non gli fu dato di separarne nè un alcaloide volatile, nè un acido, nè un alcaloide fisso. Gli parve frattanto che, comunque ne sia la natura, perda la sua efficacia micidiale quando si tratta col solfuro di carbonio, o colle soluzioni metalliche, sebbene non lo precipitino.

Il principio attivo della radice di cicuta virosa sarebbe adunque un corpo neutro, ma che non si ebbe fino ad ora in istato di purezza.

Ankum lo preparò esaurendo da prima con acqua la radice, indi trattandola coll'alcole. Dal liquido alcalino, per evaporazione, rimase coll'aspetto di una materia resinosa.

Schroeder fece l'analisi delle foglie fresche della cicuta (*conium maculatum*), ma è un'analisi di antica data, vi trovò:

Resina	0,15
Estrattivo	2,73
Gomma	3,52
Albumina	0,30
Fecola verde	0,80
Acido acetico, solfato, nitrato, cloruro di potassio; malato e fosfato di calce, fosfati di magnesia, di ferro e di manganese	92,50
	100,00

Wrightson analizzò le ceneri della pianta (I), direttamente, quali gli risultarono dall'incenerimento, e (II) quali, dedotto l'acido carbonico, il carbone e la sabbia, ecc.

	I.	II.
Acido carbonico	13,68	»
Carbone e sabbia	4,87	»
Silice	2,11	2,62
Cloro	8,10	»
Ossido di ferro	1,25	»
Calce	20,02	14,96
Magnesia	6,78	8,39
Potassa	17,52	21,60
Soda	14,95	9,64
Acido solforico	2,78	»
Acido fosforico	9,11	»
Fosfato di ferro	»	3,49
Fosfato di calce	»	18,77
Solfato di calce	»	5,88
Cloruro sodico	»	16,61

CICUTA (*farm.*). — Si conoscono con questo nome tre specie di piante erbacee indigene, appartenenti alla famiglia delle ombrellifere, le quali sono la cicuta propriamente detta o maggiore (*conium maculatum* L.), la cicuta minore (*æthusa cynapium*) e la cicutaria o cicuta acquatica (*cicuta virosa*).

La prima è la sola specie usata al presente, siccome la più attiva. Essa è una pianta perenne dell'altezza da 1 a 2 metri, secondo i luoghi ove cresce; abbonda e cresce più rigogliosa e attiva nei luoghi ombrosi e umidi. Il suo fusto è cavo, liscio e coperto, specialmente dal lato esposto al sud e verso i nodi, da macchie di color rosso scuro caratteristiche, per le quali si distingue a prima vista da altre ombrellifere vicine, come dal prezzemolo. I suoi fiori, disposti ad ombrello, sono bianchi. I suoi frutti (diachenio), sono piccoli, striati, analoghi per tutti i caratteri con quelli delle altre specie di piante della stessa famiglia, essi vengono volgarmente chiamati semi. Questi, al pari di tutte le altre parti della pianta, mandano un odore virioso e narcotico. Le parti erbacee sono più cariche di cicutina poco prima della fioritura, e i semi poco prima della perfetta maturazione, che non in altre epoche. Nelle regioni nordiche dell'Europa è quasi innocua quando è tenera; in tutti gli altri paesi è sempre assai velenosa. La capre e alcuni altri animali se ne possono cibare senza rimarchevoli inconvenienti. Contro il veneficio colla cicuta sono utili gli emetici, gli acidi diluiti, il caffè e il vino. Ad alta dose produce stupore narcotico e sincope, a dosi minori produce vertigini, nausea e uno stato di ansietà. Usata con prudenza in medicina, giova contro le ulceri cancerose, le scrofole e gl'ingorghi ghiandolari. Si adopera tanto per uso esterno che internamente, in questo ultimo caso, cominciando da dosi minime si può giungere a dosi più grandi senza pericolo, e sia per la natura delle malattie contro le quali si usa, che per la sua azione debole a dosi minime, la cura deve essere molto prolungata.

I preparati di cicuta stati introdotti nella materia medica sono molti, ma parecchi di essi non sono

razionali. Meritano di essere conservati solo quelli nella preparazione dei quali si evita il riscaldamento prolungato e l'azione protettiva dell'aria, quale fanno volatilizzare o alterano profondamente l'alcaloide dal quale dipende l'azione della pianta in discorso. Perciò tanto la pianta secca e tanto più quella invecchiata sono quasi inerti; gli estratti non ottenuti nel vuoto, l'olio di cicuta per infusione, sono ritenuti meno attivi di quanto non fossero vantati dagli antichi medici. I preparati migliori sono la cicuta pura o greggia, la polvere dei frutti o semi, l'alcaloide e la pianta recente, conservata per solvirla nella forma di pasta o cataplasma, la quale però serve solo all'uso esterno.

La cicutina o conina greggia per uso medico si prepara col seguente metodo, secondo Dessy e Guillermond. Si estraggono con alcole a 85° i frutti della cicuta, il liquido si distilla a debole calore finchè sia ridotto a consistenza quasi di sciroppo. Questa parte il estratto si tratta con acqua per separarne un olio inerte. Il liquido acquoso si mescola in una boccetta chiusa con un poco di potassa caustica e con una quantità di etere eguale ad un quinto del peso dei frutti. Dopo una prolungata agitazione si separa il liquido etereo galleggiante. Si ripete più volte questo trattamento fino a che si è adoperata una quantità di etere eguale al peso dei frutti. Si lascia questa soluzione eterea in aria libera, così l'etere si evapora in massima parte, quando la conina comincia a comparire sotto forma di goccie giallastre, si accoppia con una quantità di sugna doppia in peso della conina eterea adoperata e si agita per far disperdere meglio l'etere. Questa pomata di cicuta si usa solo esternamente, perchè la conina non si adopera per uso interno.

La tintura con la cicuta recente o alcoolature di cicuta si prepara con parti eguali di cicuta recente contusa e di alcole a 90°. Dopo alcuni giorni di maceramento si filtra.

Le pillole di frutti di cicuta si preparano con 5 grani di questi ridotti con sciroppo di gomma arabica in 100 pillole. Poichè un grammo di polvere di frutti (raccolti nell'annata, poichè anche essi dopo un tempo molto lungo perdono anche alquanto della loro efficacia) contiene 40 milligrammi di cicutina, ognuna delle anzidette pillole conterrà 2 milligr. di alcaloide.

Siccome l'uso dei frutti era è con ragione preferito a quello delle parti erbacee della cicuta, così si prepara anche una tintura di essi invece dell'alcoolature suddetta. Eccone la formola: frutti di cicuta parti 1, alcole a 70° parti 5, dopo alcuni giorni di maceramento si filtra la tintura.

Lo sciroppo di cicuta si prepara con 10 grammi di frutti e 2 chilogrammi di sciroppo comune. Si estraggono con alcole (5 parti) a 80° e si aggiunge la tintura allo sciroppo.

L'infusione di cicuta si ottiene con la tintura dei frutti parti 10, acqua di calce parti 90.

Tutti i preparati di cicuta si debbono conservare in recipienti ben chiusi e fuori del contatto della luce.

La cicuta minore e la cicuta acquatica hanno proprietà alquanto analoghe alla cicuta maggiore e al fellandrio acquatico, ma la loro efficacia è assai minore.

CICUTA (chem., tox.). — È la cicuta una pianta venefica, la quale ritrae l'azione micidiale da un alcaloide, che fu detto cicutina e conina, e colla quale si producono degli attossicamenti o per mero caso o per malizia. Si hanno tre qualità di cicuta: l'*officinale* con cui si prepara l'estratto, che somministrata talvolta in quantità soverchia ingenerò degli effetti gravi, l'acquatica o cicuta verosa, e finalmente la cicuta minore, che si trova nei giardini e che talvolta fu scambiata col prezzemolo, a cui somiglia per l'aspetto.

La conina, come è noto, è l'alcaloide della cicuta ed essendo altamente venefica, potrebbe essere data ad ingerire con intendimento delittuoso, per cui essa pure è da cercare nel caso di un avvelenamento, qualora si abbiano sospetti che possa essere stata somministrata.

Supposto adunque che il perito chimico sia chiamato a cercare se la cicuta, o un preparato di essa, o la conina nel cadavere dell'avvelenato dovrà raccogliere colla massima cura tutti i pezzetti di materia organica contenuti nello stomaco e nell'intestino tenue, e cercare con attenta e minuta osservazione quella di natura vegetale e di colore più o meno verde che si potrà scoprire, estendendo l'indagine sulle materie vomitate, caso che fossero state raccolte. Ciò eseguito, dovrà anche avvertire se nei luoghi e recinzioni crescano spontaneamente qualche specie di cicuta, poichè nel caso affermativo potrebbe riceverne indizi opportuni. Ciò premesso, per certificarsi che si tratti di cicuta o di un preparato di essa, dovrà procedere ad scoprire la conina o cicutina, come contrassegno incontrovertibile della qualità del tossico che fu propinato od ingerito per suicidio.

Si prenderanno le materie raccolte dallo stomaco e dall'intestino tenue, e gli organi stessi, che dovranno sminuzzarsi in piccoli pezzetti ed unirli alle materie vomitate quando ve ne siano, ed si liquidi estravasati dai tessuti, ed introdurre ogni cosa in grande pallone di collo lungo, con alcole potassato e quasi assoluto in doppio peso, aggiungendovi un po' d'acido tartarico, così tanto che basti affinchè il liquido alcoolico manifesti reazione acida ben palese: comunemente con due o tre grammi di acido si ottiene lo scopo. Si scalderà il pallone per un ora in bagno maria tra 60 e 70° centigradi, si porrà a

raffreddare, si verserà la poltiglia sopra un feltro e si lascerà il residuo con alcole concentrato fino ad esaurimento. Il liquido passato dal feltro sarà raccolto in capsula di porcellana e tenuto in luogo tepido (fra 25 a 40° perchè si operi spontaneamente) affrettando l'evaporazione col mezzo di una rapida corrente di aria. Compiuta l'evaporazione dell'alcole, se il residuo acquoso rimane torbido si verserà su feltro bagnato previamente con acqua acidulata e così filtrato si porrà a evaporare a temperatura bassa e nel vuoto della macchina pneumatica, e sotto campana con acido solforico. Allorchè si abbia il residuo secco, si triturerà con alcole assoluto e si passerà per filtro bagnato di alcole e si porrà ad evaporare a bassa temperatura. Il nuovo residuo dovrà essere ridisciolto in tenue quantità di acqua pura e versato in bottiglietta lunga e stretta da chiudersi con tappo smerigliato, ed in cui si farà cadere a poco a poco del bicarbonato di soda puro e polverizzato finchè si abbia effervescenza. Così eseguita la aggiungeranno 4 volumi di etere, si agiterà con forza più volte e si lascerà in quiete. L'etere si raccoglierà al di sopra, se ne decanteranno con precauzione due centimetri cubi di mescita, che si porranno a evaporare spontaneamente in capsulina di vetro. Se evaporato l'etere si osserva ad intorno della parete interna della capsula discendere goccioline liquide che si raccolgono lentamente al fondo, spandono odore urto e pungente e rosseggiano alcalinamente, si potrà sospettare che si tratti di un alcaloide volatile, ed in allora si procederà ad operare sulla maggiore porzione del liquido etereo che rimane nella bottiglietta. A quest'effetto si verseranno uno o due centimetri cubi di soluzione concentrata di potassa o di soda caustica nella bottiglietta e si agiterà di nuovo. Dopo un certo tempo di quiete si decanterà il liquido etereo in altra bottiglietta come in precedente, e si verserà nuovo etere nel liquido acquoso della prima decantando ancora e ripetendo per due o tre volte ancora il trattamento etereo. La cicuta sarà tutta passata nell'etere, sul quale si verseranno uno o due centimetri cubi di acqua acidulata con un cinquantesimo del suo peso di acido solforico puro. Si dovrà agitare perchè tutto l'alcaloide venga convertito in solfato e così passi a disciogliersi nell'acqua. Si decanterà la porzione eterea, si verserà altro etere sulla porzione acquosa ed acida, allora di separarne le materie oleosi e coloranti, e per avere il solfato di conina quasi puro nel liquido acquoso.

Finalmente ad ottenere separato l'alcaloide, si stillerà qualche goccia di potassa o di soda caustica nel liquido acquoso, onde si affonderà nell'etere puro e si agiterà con vigoria. La potassa rendendo libero l'alcaloide, questo si allora si scioglierà nell'etere, il quale sarà decantato e messo a evaporare spontaneamente all'aria libera. Per toglierlo, se ottenuto le ultime tracce di acqua e di ammoniaca, si porrà la cicutina sotto campana con acido solforico concentrato e vi si lascerà per qualche tempo. Nella cicutina rimarrà una gocciola più o meno ampia dell'alcaloide, che dovrà essere esaminato in varii modi per certificarsi che si tratti di conina.

La conina ha un odore ributtante stupefacente, somigliante a quello del orina dei topi, più forte e grave di quello della nicotina. È scolorita, ma ingiallisce al aria. Solubile nell'alcole e nell'etere, si scioglie nell'acqua meno che non faccia la nicotina, tanto che scuotendola con poc'acqua si scindividuale in gocciolino su cui sale a galleggiare in forma di pellicella oleosa. Inoltre, se colla soda si ne scompongo un sale con molto dilente, il liquido rimane lattiginoso e poi a poco a poco si schiara perchè l'alcaloide si raccoglie al alto. La soluzione acquosa è limpida posta a scaldare arriva intorbidamento, essendo meno solubile a caldo che a freddo, e con ciò si pure distinta dalla nicotina.

Spalmando la carta di curcuma con soluzione alcoolica di conina il giallo della curcuma passa al bruno, non cadendo al rosso porpora.

In contatto cogli acidi acquosi perde l'odore e forma sali fac imente solubili nell'alcole e nell'acqua, ma che non possiamo nell'etere. Fatta eccezione dei solfati. Sciogliendo le soluzioni dei detti sali si colorano di bruno con alterazione.

Differisce dall'ammoniaca in quanto che produce coll'acido cloridrico un sale solubile nell'alcole, mentre l'acetato di ammoniaca vi è insolubile.

Col cloruro d'oro fornisce un precipitato di un giallo chiaro, con quello di platino fa il somigliante, mista con acqua e trattata con iodo in soluzione, sugenera un precipitato bruno del colore del chermes, se tuttavia l'iodo è usato in tenue proporzione, si apparisce un torbido giallo di solfo, che dilegua col tempo, mentre il liquido si rischiara. Col tannino forma un torbido e un precipitato biancheggio, ed un torbido biancheggio produce coll'acqua di cloro, aggiunta a piccole porzioni, quando essa conina fu previamente mescolata con acqua.

Paragonandola colla nicotina, colla quale è facile che si possa confondere, si discernerà da essa: 1° dall'odore; 2° dalla minore solubilità nell'acqua; 3° dal torbido che si manifesta nella soluzione acquosa allorchè si scalda; 4° dal giallo del precipitato col cloruro d'oro, che è più chiaro in confronto di quello sugenerato colla nicotina; 5° dal torbido biancheggio coll'acqua di cloro, reazione che manca nella nicotina.

CICUTINE (*chim. gen.*) — È l'olio essenziale che fu ricavato per la prima volta da Simon distillando con acqua la radice della cicuta virosa. Anhum lo esaminò posteriormente, e vi riconobbe le seguenti proprietà.

È un idrocarburo della formola $C^{10}H^{16}$, non contiene principi azotati. A temperatura di 18° e pressione il peso specifico di 0,87038, il suo vapore, rispetto all'idrogeno, ha la densità di 69,442 (la densità teorica sarebbe di 68,000) e rispetto all'aria ha la densità di 4,809. È solubile in qualsivoglia proporzione nell'alcole assoluto, nella benzina, nel cloroformio e nel solfuro di carbonio, ma l'alcole acquoso la sua solubilità è minore, poichè per una parte richiede 4,82 di alcole di 84° centesimali, ed 8,65 di alcole di 85° cent. Bolle tra 160 e 174°. Scioglie il zolfo, il fosforo e l'iodio, produce un pigmentato verde quando si fa bollire col nitroprussiato di soda, si combina coll'acqua, ingenerando un idrato solido, avente la forma cristallina dell'idrato di trementina, e di odore canforaceo, assorbe l'acido cloridrico ed ingenera un composto che si solidifica qualora s'immerga in mescolanza frigorifera, reagisce col cloro, svolgendo acido cloridrico e dando origine ad un liquido vischioso e canforato, della formola $C^{10}H^{16}Cl^2$, di un sapore violento se posto in contatto con grande quantità d'iodio.

È destrogiro, ed il suo potere rotatorio corrisponde a +14°,7 pel raggio giallo, e per una lunghezza di 10 centimetri.

Da 75 chil. di radice di cicuta Aubin ritrasse 90 grammi di cicutone, Simon ne lo ricavò in proporzione tripla.

CICUTINA (*chim. gen.*). Vedi Cosmina.

CIGARETTI (*farm.*). — Si chiamano col nome di cigarette o sigarette medicinali alcuni prodotti farmaceutici, aventi all'incirca la forma dei comuni sigari o cigarette di tabacco, e che si usano, al pari di questi, aspirando il fumo prodotto dalla loro combustione. Anzi a rigore di termine i sigari comuni di tabacco sono anche medicinali, quando se ne faccia uso per curare qualche infermità, poichè essi sono pure formati con foglie di una delle piante dotate di notevoli proprietà mediche.

I cigarette medicinali si preparano per lo più con foglie secche di piante medicinali, i principi attivi delle quali non sono totalmente decomponibili durante la combustione. Altre volte i cigarette medicinali sono fatti per modo e di tali sostanze, che non si usano bruciandoli, ma semplicemente aspirandone i prodotti che si sviluppano da alcune sostanze volatili alla temperatura ordinaria.

I cigarette di foglie, come quelli di belladonna, di digitale, di stramonio, si preparano ravvolgendo le foglie secche di queste piante, rese prima pieghevoli col soggiorno di alcune ore in un ambiente umido. Essi si consumano bruciandoli.

I cigarette di belladonna opiacei si preparano bagnando le foglie di questa pianta con soluzione di estratto d'oppio, o con sudano liquido, prima di ravvolgerle a modo di sigaro. Altre volte si bagnano la carta e le foglie di piante con soluzioni di nitro, di composti arsenicali, con tintura di benzoino e simili.

Cigarette arsenicale di Trousseau.

Arsenicato di sodio cristallizzato	gr	1
Acqua	»	30

Sciolto l'arsenicato nell'acqua, si fa assorbire la soluzione da un foglio di carta da feltro, si fa seccare quest'ultimo e si divide in 30 pezzi, ciascuno dei quali conterrà 5 centigr. di arsenicato.

Cigarette antiasmatico.

Anidride arsenicosa . .	centigr.	1

Si scioglie in alcune goccie di acqua, e si faccia assorbire la soluzione da un pezzo di carta.

Cigarette mercuriale di Bernard.

Sublimato corrosivo .	gr	0,04
Tabacco privo di nicotina colla macerazione nell'acqua acidula .	»	2,00
Estratto d'oppio . .	»	0,02

I cigarette medicinali si devono fumare evitando di toccarli direttamente colle labbra, per causare gravi inconvenienti. Perciò si fa uso d'una specie di portasigari, formati di paglia o di tubetti di carta comune. Talora si usa anche fumare le carte arsenicali o polveri medicinali in piccole pipe di terra.

I *cigarette di canfora* di Raspail, quelli *di naftalina* sono tubi di legno o di penna d'oca pieni di canfora o di naftalina, che si tengono fra le labbra senza accenderli, ma solo aspirando l'aria che li traversa, la quale così si carica di vapori delle sostanze ora nominate. L'uso di somministrare i medicamenti in forma di cigarette, sebbene sia stato introdotto di recente, tuttavia va sempre più scemando, perchè non danno sempre un effetto costante, poichè, secondo che l'aspirazione è più o meno rapida, si ha una diversa intensità di combustione, ed in conseguenza si hanno prodotti diversi, inoltre una porzione del fumo sfugge alla inspirazione, per ultimo l'odore ingrato del fumo stesso ripugna a molti ammalati.

CILIEGIO (*Prunus cerasus* Linn. *agrum.*). — È un genere di pianta dell'icosandria monogynia di Linneo, e della famiglia delle rosacee secondo il Jussieu, che tiene moltissima affinità col pesco, e contiene circa venti varietà, delle quali parecchie sono coltivate nei nostri orti pei frutti saporosi e graditi che se ne conseguono, e pel legno, che dai ebanisti è assai apprezzato.

Le varietà principali e che sono meglio coltivate fra noi sono le primaticcie a pelle rossa ed a carne

gialla, la *maraschina* a pelle trasparente nel frutto e polpa rossiccia, la *maggiola* a pelle gialla ed a carne bianca, la *duracina* a carne rossa oscura.

Il *prunus avium* propriamente detto è un albero di prima grandezza e di una forma superba, offrendo quella di una piramide naturale. La grana del legno del ciliegio è dura, compatta, non tanto però che non si possa lavorare facilmente. La sua fibra è diritta, per cui si riduce in fette sottilissime che servono ai lavori d'intarsio, e per l'impiallacciatura dei mobili eleganti e di poca spesa. Il suo colore naturale è il rosso lionato, ma ne può prendere un altro più cupo se venga per 24 o 36 ore tenuto immerso nell'acqua di calce, e si polisca dopo che fu lasciato asciugare naturalmente. La tinta acquistata con questo mezzo è solidissima, e non va più soggetta ad impallidire, comunicando al legno l'apparenza dell'acajù. Si adopera talvolta anche per doghe da botti, ritenendosi che comunichi un odore gradevole al vino. Si lascia lavorare anche al tornio, e viene adoperato principalmente alla fabbricazione delle sedie di lusso, dei manichi di scopa e altri piccoli utensili, ma siccome si spezza con facilità, viene escluso dalle opere dei carrai.

La sua corteccia può somministrare una materia colorante gialla, ed è anche adoperata come febbrifugo.

Nel disseccarsi perde $^1/_{44}$ del proprio volume, e ben asciutto possiede un peso per ogni metro cubico di chilogr. 682. Scaldato in vasi chiusi, si decompone nelle seguenti materie.

Carbone	14,0
Materie volatili	85,4
Cenere	0,6
	100,0

e se abbrucia, ne emanano calorie 2041, facendo evaporare, per ogni chil. di esso, chil. 4,000 di acqua.

Cento grammi del legno di ciliegio abbandonerebbero, al dire del Gueymard, assai meno di ceneri di quello che sia notato nell'analisi sopra riportata e che dobbiamo ad Emilio Bechi. Sarebbero queste composte nel modo seguente:

Sali solubili	0,140
Silice	0,016
Fosfati	0,044
Carbonato di calce	0,252
— di magnesia	0,024
	0,476

Giova però notare che il legno analizzato dal Gueymard era cresciuto in paesi assai più freddi dei nostri, dove ordinariamente i legni sono meno ricchi di sali minerali.

La scorza incenerita, e dopo questa operazione analizzata dall'Engelmann, diede, come per gli altri alberi, maggior copia di cenere, ascendente al 0,75 per 100, ed era composta così:

Potassa e soda	22,00
Calce	41,90
Magnesia	5,10
Acido fosforico	3,26
Silice	19,28
Acido carbonico	4,90
Sabbia e perdita	3,56
	100,00

I frutti furono pure analizzati, tanto maturi che acerbi, dal Bérard, e vi trovò le seguenti differenze:

	Ciliegie acerbe	Ciliegie mature
Materia azotata	0,21	0,57
— colorante verde	0,05	materia colorante rossa sconosciuta
Legnoso	2,44	1,12
Gomma	6,01	3,23
Zucchero	1,12	18,12
Acido malico	1,75	2,01
Calce	0,14	0,10
Acqua	88,28	74,85
	100,00	100,00

Il Wolff analizzò le ceneri del frutto intero del ciliegio e le trovò costituite nel seguente modo:

Quantità di cenere per 1000, 4,1; in cui

Potassa	2,2
Soda	0,1
Magnesia	0,2
Calce	0,2
Acido fosforico	0,7
Acido solforico	0,2
Silice	0,4
	4,1

Quest'analisi non corrisponde esattamente a quella del Bérard, perchè il Wolff trovò nel frutto della ciliegia più di materia acquosa, ascendendo a 78 per 100 in media. Bisogna però notare che le ciliegie analizzate da questo chimico erano di quelle di Germania, le quali sono assai più acquose e meno zuccherine delle nostre.

La materia colorante rossa, che il Bérard asserisce essere ignota, è però solubile nell'acqua bollente, in particolar modo se dessa sia salata o satura di zucchero; lo è pure nell'alcole, ma in minor quantità, e non lo è quasi per nulla nell'etere comune.

CIMENE (sin. *Cimolo*), $C^{10}H^{14}$ (*chim. gen.*). — Carburo d'idrogeno omologo alla benzina, scoperto

da Gerhardt (1840) nell'essenza di cumino. Il cimene presenta una certa importanza chimica pel numero stragrande di isomeri che n'esistono o di cui è possibile l'esistenza. Una monografia completa non potrebbe esser data al presente, perchè molti suoi derivati sono imperfettamente studiati, e, di più, certe questioni che riguardano la costituzione chimica di questo carburo e suoi isomeri non sono peranco ben sciolte. La sua formola è $C^{10}H^{14}$ e teoricamente si fa derivare dalla benzina nella quale parte dell'idrogeno è surrogato da uno o più carburi alcolici grassi.

Ecco un quadro contenente il cimene e suoi isomeri attualmente conosciuti.

		Punto d'ebollizione	
Metilpropilbenzina (cimene del cumino)	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2.CH^2.CH^3\end{matrix}\right.$	175-178°	(E. Kopp)
Metilisopropilbenzina (cimene di canfora)?	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH.CH^3\ CH^3\end{matrix}\right.$	179°	(id.)
Dietilbenzina	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$	178-179°	(id.)
Dimetiletilbenzina	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right.$	183-184°	(id.)
Isobutilbenzina	$C^6H^5\left\{CH^2.CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$	159-161°	(Riess)
Tetrametilbenzina α	$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$	193°	(Berthelot)
Tetrametilbenzina β	$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$	189-191°	(Fittig).

Come si vede dal quadro suesposto, l'isomeria di questi idrocarburi è dovuta a varie cause, come, ad es., ai differenti idrocarburi che entrano in sostituzione, od al diverso posto chimico occupato da uno stesso carburo, come è della tetrametilbenzina α e β (*vedi* AROMATICI COMPOSTI).

Esporremo in breve quanto di più importante conoscesi intorno a questi carburi d'idrogeno aromatici.

Quasi tutti furono ottenuti sinteticamente prendendo le mosse dalla benzina e specialmente col metodo di Fittig e Tollens (*vedi* BENZINA e AROMATICI COMPOSTI).

Cimene del cumino (sin. *metilpropilbenzina*, *cumol* α). Primamente fu ottenuto dall'essenza del *cuminum cuminum*. Il carburo che H. Deville (1840) ottenne riscaldando l'essenza di trementina in una corrente di anidride carbonica sembra sia identico al cimene naturale, si formerebbe a norma della seguente equazione

$$C^{10}H^{16} + CO^2 = CO + H^2O + C^{10}H^{14}.$$

Fu trovato nell'essenza di carvi, del *piscolis ajowan* e della *cicuta virosa*.

Si forma trattando l'alcole o l'aldeide cuminica (Kraut, 1854) con potassa alcolica.

$$3\,C^{10}H^{14}O + KHO = C^{10}H^{11}KO^2 + 2H^2O + 2C^{10}H^{14}$$

$$3\,C^{10}H^{12}O + 2KHO = 2C^{10}H^{11}KO^2 + H^2O + C^{10}H^{14}$$

Fittig l'ottenne sinteticamente mettendo a reagire il toluene monobromato con bromuro di propile e sodio:

$$C^6H^4Br.CH^3 + C^3H^7Br + Na^2 = (BrNa)_2 + {}_1C^6H^4\,CH^3.C^3H^7$$

Il metodo di preparazione più conveniente è dall'essenza di cumino. Quest'essenza è costituita principalmente da aldeide cuminica o da cimene. Si distilla raccogliendo ciò che passa a 200° circa; questo liquido non sarà cimene puro, ma contiene ancora un poco d'aldeide, la quale può esser tolta distillando il liquido sulla potassa fusa, nel qual caso resta cuminato di potassio e distilla il cimene (Gerhardt). Bertagnini insegna di trattare direttamente l'essenza con bisolfito di sodio, nel qual caso l'aldeide si combina col bisolfito e il cimene si separa per filtrazione. Si rettifica poi sul cloruro di calcio o, meglio, sul sodio. Anche l'aldeide cuminica col cloruro di zinco fornisce il cimene (Longuinine).

Così ottenuto, è un liquido incoloro, d'odore aggradevole, di densità 0,860, e bolle a 177° circa. La densità del suo vapore rapporto all'aria è = 4,70 rapporto a H = 67. Rifrange fortemente la

lore ed è inalterabile all'aria. Insolubile nell'acqua, solubile in alcool, etere ed essenze. Non si solidifica a — 80°, ma solo prende aspetto oleoso. L'acido solforico concentrato a freddo non lo scioglie, ma a 100°, secondo Müller, lo scioglie bene; coll'acido di Nordhausen produce acido cimensolforico $C^{10}H^{13}SO^3H$. L'acido nitrico a temperatura ordinaria non l'altera, a caldo però lo trasforma in acido toluico se diluito, e in acido nitrotoluico se concentrato (Noël).

Col acido nitrico concentrato ed a bassa temperatura genera nitrocimene, se all'acido nitrico si aggiunge il solforico si ottiene dinitrocimene. Dal cimene si può ottenere il fenolo corrispondente (Müller) distillando il cimensolfato di sodio con un eccesso di soda

$$C^{10}H^{13}SO^3Na + 2NaHO = Na^2SO^3 + C^{10}H^{13}NaO + HO$$
$$C^{10}H^{13}NaO + HCl = NaCl + C^{10}H^{14}O.$$

Ma Pott, fondendo il sale potassico con eccesso di potassa, avrebbe ottenuto un fenolo isomero che distingue con il $C^{10}H^{14}O$ (vedi Timolo). Il cimene per l'azione dell'acido cromico si trasforma in acido terftalico e piccola quantità d'acido acetico. Secondo Hofmann, si formerebbe anche un acido che chiamò mesitinico, di cui è dubbia l'esistenza (vedi Isosolfinico acido).

La sintesi eseguita da Fittig e la produzione degli acidi toluico e terftalico sotto l'influenza degli ossidanti inducono a considerare questo carburo come metilpropilbenzina $-C^6H^4.CH^3.CH^2.CH^3$ contenente il propile normale $C^3H^7 = CH^3.CH^2.CH^3$. Infatti, se per ossidazione di due acidi, uno meno e l'altro bibasico, cioè il toluico e il terftalico, bisogna ammettere che contenga due catene laterali unite al gruppo benzinico:

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CO.OH\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

cimene — ac. toluico — ac. terftalico.

Nitroderivati — Dal cimene si ottengono tre derivati nitrici.

Nitrocimene, $C^{10}H^{13}(AzO^2)$. — Per prepararlo si mette il cimene in un vaso a entrambi freddo da una miscela di ghiaccio e sal marino, e vi si versa sopra l'acido nitrico concentrato a poco per volta.

Il nitrocimene si precipita aggiungendo acqua al liquido. Lo si purifica lavandolo con acqua e carbonato di sodio. Si presenta in forma di un olio oscuro, più pesante dell'acqua. Trattato con idrogeno nascente (ferro e acido acetico) genera una base detta cimidina (vedi Cimidina), $C^{10}H^{15}Az$. È inalterabile all'aria. Con amalgama di sodio dà arsicimene.

Dinitrocimene, $C^{10}H^{12}(AzO^2)^2$. — Si fa una miscela di 1 parte di acido nitrico fumante e 2 d'acido solforico concentrato, in questa versasi il cimene a poco a poco, evitando che la temperatura superi i 50°. Aggiungendo acqua, si precipita il dinitrocimene in forma di liquido brunastro, che poi cristallizza, si purifica cristallizzandolo dall'alcool bollente. È fusibile a 62°, solubile in alcool ed etere, non nell'acqua.

Trinitrocimene, $C^{10}H^{11}(AzO^2)^3$. — Secondo Fittig, si otterrebbe anche il derivato trinitrico, ma fu poco studiato.

Solfoderivati — *Acido solfocimenico*,

$$C^6H^3SO^3H.CH^3.CH^7$$

Si forma per l'azione dell'acido solforico di Nordhausen sul cimene. Il sale di barite solubile e cristallizzato viene trasformato in sale piombico e da questo coll'acido solfidrico si ha l'acido libero. È cristallizzabile, ma è molto deliquescente. Come monobasico forma una sola serie di sali. Forma dei sali ben cristallizzati. Il sale sodico è $C^{10}H^{13}SO^3Na + 2^1/_2HO$, molto solubile in acqua. Il sale baritico,

$$(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3HO$$

cristallizza in foglietti di forma rombica. Il solfocimenato di rame cristallizza in aghi setacei; il solfocimenato di piombo non cristallizza.

L'acido solfocimenico sotto l'influenza di acido nitroso concentrato si trasforma in acido solfonitrocimenico, $C^{10}H^{12}(AzO^2)SO^3H$.

Cloro e bromoderivati — I due composti $C^{10}H^{13}Cl$ e $C^{10}H^{13}Br$, uno derivato dall'alcole cumenico e l'altro dall'aldeide cumenica, possono essere considerati come prodotti di sostituzione del cimene, ma di questi si dirà all'art. Cumenico alcole.

Recentemente Crampelik sottomise il cimene all'azione del cloro affine di ottenere dei derivati per sostituzione. Adoprò il cloro svolto a mezza dall'acido cloridrico e bicromato di potassio, e sembra abbia ottenuto un composto $C^{10}H^{13}Cl$, il quale, trattato con acetato di potassio in soluzione alcoolica, formerebbe acetato di cumile

$$C^{10}H^{13}Cl + C^2H^3KO^4 = KCl + C^{10}H^{13}.C^2H^3O^4.$$

Questo prodotto clorato, col cianuro di potassio dà un prodotto di odore cianico che sembra cianuro di cumile. Il composto ottenuto dal Crampelik sembra dunque esser non altro che cloruro di cumile isomero col vero cimene monoclorico. Questi ultimo pure fu stato ottenuto da Church, ed infatti il prodotto studiato da Church produce cimidina trattato col carbonato d'ammonio, e sarebbe decomponibile al di sopra di 20°.

L'isomeria del cloruro di cimile, cimene monoclorico, ed un terzo di cui è possibile la sua esistenza, si spiega abbastanza bene colle tre formole seguenti:

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3Cl\\C^3H^7\end{matrix}\right. \qquad C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right. \qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^6Cl\end{matrix}\right.$$

cloruro di cimile — cimene monoclorato — (incognito).

Fra i prodotti bromosostituiti si conosce anche il composto $C^{10}H^{10}Br^4$. Il cimene si unisce anche direttamente al cloro e al bromo; Steweking preparò i due seguenti composti $C^{10}H^{14}Cl^2$ e $C^{10}H^{14}Br^2$. Il derivato bromico per l'azione di una soluzione alcoolica di potassa perde tutto il bromo e rigenera il cimene, esperienze antecedenti tendevano a provare che per l'azione della potassa invece si rendesse libero il gruppo bivalente $C^{10}H^{12}$", ma ciò fu riconosciuto falso in seguito. L'azione dell'iodo sul cimene fu studiata ancor meno che quella del bromo e del cloro, e di prodotti iodosostituiti o di combinazione diretta non se ne conoscono.

Azederivati — Il nitrocimene trattato coll'amalgama di sodio in presenza di acido acetico produce dei bei cristalli gialli, poco solubili nell'acqua, ma solubili in alcole. Questi cristalli sono di azocimene, l'equazione che spiega la sua formazione è la seguente

$$\underbrace{2\,[C^6H^3(AzO^2)\,CH^3.C^3H^7]}_{\text{nitrocimene}} + 4H^2 = \underbrace{\begin{matrix}C^6H^3.CH^3.C^3H^7-Az\\ |\\ C^6H^3\,CH^3\,C^3H^7-Az\end{matrix}}_{\text{azocimene}} + 4H^2O$$

Se la reazione è più continuata, allora si ottengono altri cristalloni gialli solubili in alcole, e che probabilmente rappresentano l'*idrazocimene*,

$$\begin{matrix}C^6H^3.CH^3\,C^3H^7-Az-H\\ |\\ C^6H^3.CH^3.C^3H^7-Az\quad H.\end{matrix}$$

Come si scorge, l'azocimene deriva da due molecole di cimene, in cui a H^2 si sostituisce il gruppo bivalente (Az" Az") Del cimene si conosce anche l'*ammidoderivato* cioè l'*ammidocimene*, ma per ciò vedi l'articolo CIMIDINA

Isomeri del cimene. — *Cimene della canfora* — In varii modi puossi ottenere il cimene dalla canfora diremo dei metodi più semplici e che danno un prodotto più abbondante

1° Si mette in una storta della canfora e del percloruro di fosforo, a freddo si ha solamente svolgimento di acido idroclorico, ma colla distillazione si produce cimene, che per averlo puro si ridistilla sul sodio (Longuinine e Lippmann

La reazione avviene in due periodi prima si forma il composto $C^{10}H^{15}Cl$ (e di fatto questo corpo si potè ottenere separato) e acido cloridrico, in seguito il gruppo $C^{10}H^{15}Cl$ perde HCl e si trasforma in cimene:

$$C^{10}H^{15}Cl = HCl + C^{10}H^{14}.$$

2° Se la canfora si distilla in presenza di persolfuro di fosforo nel rapporto di 5 molecole della prima con 1 del secondo, si genera gran quantità di cimene. In questa reazione si svolge molto acido solfidrico. Il cimene si purifica come si è detto più sopra. L'equazione seguente rappresenta la reazione (Pott. 1870):

$$5C^{10}H^{16}O + Pb^4S^5 = Pb^4O^5 + 5H^2S + 5C^{10}H^{14}$$

3° Il metodo di Gerhardt, di trattare, cioè, la canfora con cloruro di zinco, fornisce un carburo molto impuro e di difficile separazione, perchè in questa reazione si formano anche xilene, cumene, ecc. Longuinine e Lippmann, Fittig ed altri autori, che studiarono questo metodo, hanno incontrato sempre grandi difficoltà ad ottenerne il cimene puro.

Anche trattando la canfora coll'anidride fosforica si forma del cimene (Dumas), così pure coll'acido solforico concentrato e coll'iodio (Gerhardt)

Questo cimene bolle a 179°, dens. 0,873, è poco solubile nell'alcole. Sottoposto all'azione dell'acido idroclorico per quattro ore, non produce il composto $C^{10}H^{15}Cl$, come potevasi sperare, stante il suo modo di formazione Coll'acido cromico produce un acido di formola $C^{10}H^8O^4$ omologo all'acido teraftalico. Non si solidifica a — 80°, ma solo assume forma oleosa. Ossidato con acido nitrico di fumo, genera acido toluico (Fittig) (1)

Nitroderivati — Anche il cimene di canfora forma tre derivati nitrici. I mononitrico è identico a quello del cimene naturale, il dinitrico fonde a 90° ed il trinitrico è ben cristallizzato e fonde a 112°,5.

Solfoderivati — Delalande ottenne dal cimene di canfora un acido solfocimenico che forma piccoli cristalli deliquescenti Il sale di bario è $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 4H^2O$.

Cloro e bromoderivati — Il composto $C^{10}H^{14}Br^4$ ottenuto da Riche e Bérard col cimene di canfora non esiste Fittig ottenne prodotti oleosi di composizione non ben conosciuta Il composto cristallino di Riche e Bérard era forse una mescolanza.

Le opinioni dei chimici intorno alla costituzione del cimene di canfora sono affatto discordanti. Alcuni lo considerano come dimetilbenzina perchè fornisce l'acido $C^8H^6O^4$; considerando però che pos-

(1) Si noti che un lavoro di Fittig, Kaebrich e Jilke tenderebbe a provare l'identità tra il cimene di canfora e dell'essenza di cumino, ma sembra che studii posteriori ne mantengano l'isomeria.

sono esistere almeno tre dimetilenbenzine isomeriche, si può ammettere che il cimene di canfora sia una di queste modificazioni. A tri la ritengono come isopropilbenzina (Meyer). Facendo l'isopropile $CH.CH^3.CH^3$, la formula $C^6H^5.CH^2.CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ corrisponderebbe al cimene di canfora.

Da tutto ciò che si è detto sin qui si scorge la necessità di riprendere lo studio di questo carbone e indagarne meglio e più esattamente le proprietà fisiche, dalle quali si avranno dati sicuri per stabilire l'isomeria. La sintesi diretta, col metodo di Fittig e Tollens, sarebbe il mezzo più sicuro per raggiungere lo scopo. Fittig ha osservato che trattando la benzina bromata con ioduro d'isopropile e sodio non si forma isopropilbenzina, per cui è molto incerta se facendo reagire l'ioduro di isopropile sul toluene monobromico si otterrà l'isopropilmetilbenzina, che dovrebbe essere identica col cimene di canfora.

Tetrametilbenzina, $C^{10}H^{10}(CH^3)^4$. — Sino al presente si conoscono due tetrametilbenzine isomeriche, una estratta dal catrame di carbon fossile e che segneremo con α, e l'altra ottenuta sintetticamente e detta *durol* o tetrametilbenzina β.

Tetrametilbenzina α. — Questo corpo fu trovato da Berthelot nel catrame di carbon fossile come era stato indicato per la prima volta da Mansfield, ma che Beilstein avea negato. Lo separò a mezzo di distillazioni frazionate e purificandolo con acido picrico, dal quale non è precipitato.

È liquido limpido, bollente a 193°. Scaldato in tubi chiusi a 280° con 80 volte il suo peso di acido iodidrico, dà nascimento a gran quantità d'idruro di decile

$$C^{10}H^{14} + 4H^2 = C^{10}H^{22}.$$

Col potassio forma un composto (?) $C^{10}H^{14}K^2$ (Berthelot) il quale in presenza d'acqua si trasforma in un carbone canfenico $C^{10}H^{16}$. La sua formola è $C^6H^2.(CH^3)^4$.

Tetrametilbenzina β o durol, $C^6H^2(CH^3)^4$. — Se ne fece la sintesi trattando la trimetilbenzina monobromata ottenuta dallo xilene di carbon fossile con sodio, in presenza d'ioduro di metile in soluzione eterea (Fittig 1870).

La reazione è molto lenta e si compie secondo l'equazione

$$C^6H^2Br.CH^3.CH^3 + CH^3I + Na^2 = NaI + NaBr + C^6H^2(CH^3)^4.$$

È solido, fonde a 79-80° e bolle a 189-191°. Cristallizza nell'alcole in cristalli appartenenti al sistema triclinico. Si scioglie in alcole, etere e benzina. Brucia con fiamma luminosa. Ossidato con 2 $^1/_2$ vol. di acido nitrico concentrato, dà origine ad un acido monobasico isomero all'acido cuminico e detto acido *cumilico* (Jannasch, 1870), ha per formola

$$C^6H^2(CH^3)^3CO.OH$$

Sino ad ora si ottenne un solo derivato nitrico e bromurato.

Dinitrodurol, $C^{10}H^{12}(AzO^2)^2 = C^6(AzO^2)^2(CH^3)^4$. — Trattando il durol all'ebollizione con acido nitrico concentrato si ha un'energica reazione. Gettando la soluzione nitrica nell'acqua, si separa un corpo bianco fiocoso, che è il dinitrodurol. Cristallizza dall'alcole in prismi incolori. Solubile nell'etere. Fonde a 205° e si sublima ad alta temperatura in aghi lucenti. Un composto mononitrico non si forma in queste condizioni.

Dibromodurol, $C^6Br^2(CH^3)^4$. — Si forma quando il durol è trattato col bromo a freddo. Quasi insolubile nell'alcole, cristallizza in aghi fusibili a 199° e si sublima ad alta temperatura.

Etildimetilbenzina (etilxilene). — Conoscesi oggi tre xileni isomerici, cioè il vero xilene o metiltoluene, l'isoxilene e l'orto xilene, per cui si intende come possano esistere anche almeno sei etilxileni differenti. Si preparò sin ora il solo etilxilene derivante dal metiltoluene. Fittig e Ernest fecero agire il sodio su una miscela di xilene monobromato e ioduro d'etile

$$C^6H^3Br.CH^3.CH^3 + C^2H^5I + Na^2 = NaI + NaBr + C^6H^3.CH^3.CH^3.C^2H^5.$$

Purificato per distillazioni frazionate, l'etilxilene bolle a 184°, dens. = 0,8783 a 20°. Si scioglie nell'acido solforico fumante formando l'acido etilxilensolforico, che forma varii sali, fra i quali il sale di bario è ben cristallizzato. La sua formola è

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^2H^5\\SO^3H\end{cases}$$

Coll'acido nitrico fumante dà il derivato trinitrico, $C^{10}H^{11}(AzO^2)^3$, cristallizzato e fusibile a 119°. Col bromo si ottengono prodotti oleosi; impiegando 4 molecole di bromo per 1 del carbone, si ha un composto cristallino non bene esaminato. Ossidato coll'acido cromico diede acido acetico e piccole quantità di un acido, $C^8H^6O^4$, omologo coll'acido tereftalico ed isomerico all'acido caffeico.

La formola dell'etilxilene è $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^2H^5\end{cases}$. Alla voce XILENE si dirà delle etilxilidine isomeriche ed altri suoi derivati.

Isobutilbenzina. — Si forma con molta difficoltà mettendo a reagire l'ioduro d'isobutile sulla benzina monobromica in presenza del sodio (Russ, 1870)

$$C^6H^5Br + C^4H^9I + Na^2 = NaI + NaBr + C^6H^5.C^4H^9$$

Le difficoltà di preparazione sono causate dalla facile scomponibilità dell'isobutile in butilene.

È un liquido limpido, d'odore aggradevole, bolle a 159-161°, peso spec. $=0,8577$ a 16°. I suoi derivati non sono ben conosciuti. I derivati bromo e nitrosostituiti sono oleosi, d'odore più o meno piacevole, scomponibili al calore e non solidificabili.

Ossidato con acido solforico e bicromato di potassio dà origine ad acido benzoico. Coll'acido solforico produce l'acido solfoderivato C^6H^4,C^4H^9,SO^3H, cristallizzato in aghi romboidali.

Le ultime vedute scientifiche fanno ammettere per l'isobutile la formola seguente: $CH^3\,CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, e quindi l'isobutilbenzina sarà, $C^6H^5\,CH^2.CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$.

La butilbenzina derivante dal butile normale non fu ancora preparata.

Dietilbenzina. Preparata da Fittig mettendo insieme a reagire l'etilbenzina monobromata con ioduro d'etile e sodio:

$$C^6H^4\,Br\,C^2H^5 + C^2H^5I + Na^2 \quad NaI + NaBr + C^6H^4.(C^2H^5)^2.$$

È un liquido bollente a 178-179° (E. Kopp.) Ossidato coll'acido cromico produce acido tereftalico

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + 12O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2CO^2 + 4H^2O$$

Coll'acido nitrico diluto l'ossidazione è meno energica, e un solo atomo d'etile subisce l'ossidazione, formasi un acido detto acido etilbenzoico, isomero all'acido xilico.

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right. + 6O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\C^2H^5\end{matrix}\right. + CO^2 + 2H^2O.$$

Per ottenere quest'acido bisogna far bollire la miscela per circa due giorni (vedi *Acido etilbenzoico*). Solo diremo che, secondo Fittig, l'acido etilbenzoico rappresenterebbe dell'acido bromobrac lico in cui il bromo è surrogato da l'etile.

Secondo il Berthelot, la dietilbenzina si troverebbe nel catrame di carbon fossile. Lo stesso autore ottenne pure la dietilbenzina trattando con acido iodidrico la naftalina

$$C^{10}H^8 + 3H^2 \quad C^{10}H^{14}.$$

Da questa reazione ne induce che la dietilbenzina del catrame proviene dall'idrogenazione della naftalina. Ammettendo per la naftalina la formola $C^6H^4(C^2H^2 = C^4H^2)$ del Berthelot, allora l'equazione seguente spiega la formazione dell'etilbenzina

$$\underbrace{C^6H^4.(C^4H^2 = C^4H^2)}_{\text{naftalina}} + 6H = \underbrace{C^6H^4\,C^2H^5\,C^2H^5}_{\text{dietilbenzina}}$$

reazione analoga a quella per la quale l'acetilene libero si trasforma in ioduro d'etile coll'idrogeno nascente.

CIMICI (MODO DI ESTIRPARE LE) (*econ. dom.*). — Quantunque l'estirpazione delle cimici dai luoghi abitati possa sembrare argomento di lieve importanza, tuttavolta siamo confortati a consacrarvi alcune parole, visto che due scienziati di voglia, quali il Thenard e il Despretz, non credettero cosa futile d'intrattenerne nel 1855 l'Istituto di Parigi.

Il mezzo consigliato e trovato efficace dal Thenard per riuscire nell'intento consiste nello scaldare all'ebollizione 100 p. di acqua in cui siano stemperate 2 p. di sapone verde, indi con pennello e con ispugna, secondo l'occorrenza, bagnarne e intriderne le spaccature delle muraglie, le fessure degli intonachi, le diverse parti del letto già smontate ed ogni altro mobile e legname della stanza, aspergere anche le pareti dall'alto al basso, e ciò più volte, e così applicarne al pavimento, in ispecie nelle parti fesse, non trascurando di togliere biancherie, tende, pagliericci, materassi, cuscini, e passare per bucato ogni cosa, compresa la lana dei materassi e cuscini; dopo ciò, chiudere con mastice di creta calcare e colla animale le fessure nelle pareti, e coprire con tappezzeria comune o imbiancare con latte di calce e colla. La soluzione di sapone dev'essere mantenuta bollente nell'atto di usarla, affinchè la temperatura elevata uccida gli ovi di quegli schifosi insetti, ed impedisca che, dopo la prima distruzione, non abbiano di nuovo a manifestarsi. Altri si valsero al detto scopo della decozione di tabacco, dell'unguento mercuriale stemperato nell'essenza di trementina, di sali mercuriali in soluzione, ma il Thenard darebbe la preferenza all'acqua saponata, per la sua innocuità, la mancanza di odore spiacevole e la certezza della riuscita.

Il Despretz si giovò di un altro rimedio non meno sicuro. In alcune stanze che erano state invase dall'insetto fece ardere per tre volte in una giornata del solfo in canna, tenendo chiusi nel frattanto le finestre e gli usci. Presa una padella di terra e gittatevi tre canne di solfo, le accese e tosto uscì; dopo sei ore entrò e replicò l'operazione con nuovo solfo, e il simile dopo altre sei ore. Nel giorno susseguente portò un crogiuolo tenuto sopra bragiere e scaldato nuovamente, con entro un misto di calce sfiorita con acqua e di sale ammoniaco, affine di svolgerne del gas ammoniaco. Tale pratica, dopo la fumigazione

solforosa, la trovò necessaria affinchè il gas ammoniacale saturasse l'acido solforoso prodotto dalla combustione del solfo, poichè rimanendo condensato e lungo sulla superficie della mobiglia e dei muri, sarebbesi trasformato in acido solforico.

Le cimici scomparvero appieno, anzi si vide che l'acido solforoso ingenerato dalla combustione del solfo le uccise coi loro uscioni, penetrando nelle fessure, senza uopo di lavacri e di mastici.

CIMICICO ACIDO, $C^{14}H^{14}O^{4}$ $\left.\begin{matrix}C^{14}H^{13}O\\H\end{matrix}\right\}O$ (chim. gen.). — Acido organico appartenente alla serie dell'oleico e che contiene un olio liquido e fetido, schizzato fuori da una specie di cimice (*chaphipaster punctipennis*) allorquando venga irritata.

Si prepara trattando gl'insetti con alcole concentrato, in cui si ha un estratto resinoso e bruno che si fa macerare con etere freddo, il quale, posto a evaporare, fornisce l'acido cimicico coll'aspetto di una materia colorata. A purificarlo si trasforma in sale baritico, e detto sale si lava dapprima con acqua, poi con alcole diluito, indi si scompone con acido cloridrico. L'acido grasso risultante dalla reazione si fa seccare tra 40 e 50°. Due o tre centinaia d'insetti forniscono 12 grammi dell'acido, e quando ne furono essicati e posti a seccare, rimangono del peso di 23 gr.

L'acido cimicico è in massa cristallina e gialla, di odore cancido speciale, più leggiero dell'acqua, insolubile in essa, lievemente solubile nell'alcole, facilmente nell'etere, d'onde si depone per lenta evaporazione in aghetti scoloriti uniti a stella. Si fonde a 44°, e quando si sottopone a distillazione secca svolge parecchi gas e fornisce un olio volatile che si solidifica nel raffreddare e in cui si contiene una certa quantità dell'acido indecomposto.

Trattato col pentacloruro di fosforo reagisce svolgendo dell'acido cloridrico e formando un liquido, il quale versato nell'acqua fredda e distillato, dà nascimento al *cloruro di cimicile*, $C^{14}H^{13}O,Cl$, avente l'aspetto di un olio pesante, fusibile a 44° circa, senza cristallizzazione ben distinta, solubile nell'etere non alterandosi, decomponibile immediatamente dall'alcole, che lo sdoppia in etere cimicico ed in acido cloridrico, decomponibile dalla potassa in cimicato e cloruro di potassio.

L'acido cimicico sciolto nell'alcole palesa reazione acida gagliarda, e le sue tendenze acide si manifestano anche da ciò, che si scioglie facilmente a caldo nei liquidi alcalini.

Cimicati. — Hanno per composizione generale $C^{14}H^{13}Me\,O^{4}$. I cimicati alcalini sono solubili scarsamente nell'acqua, volendone aggiungere in copia maggiore, la rendono opalescente. A somiglianza delle soluzioni di sapone, sono precipitati dagli alcali aggiunti in eccesso e dal cloruro di sodio.

I cimicati dei metalli terrosi e dei metalli pesanti si dimostrano insolubili e quasi nell'acqua e nell'alcole, quello di piombo soltanto si scioglie leggermente nell'etere, quello d'argento si imbrunisce subito quando si espone alla luce.

Il *cimicato di etile*, $C^{14}H^{13}(C^{4}H^{5})O^{4}$, si prepara trattando il cloruro di cimicile coll'alcole e precipitando con acqua. Ha l'aspetto di un olio di colore giallo chiaro, di odore somigliante a quello dell'acido libero, ma più forte. È più leggiero dell'acqua, non dà mai solido a 0°, si discioglie facilmente nell'alcole e si imbrunisce allorquando si esponga al calore.

CIMIDINA, $C^{10}H^{11}Az$ (sin. *Ammidocumene*, $C^{10}H^{12}.AzH^{3}$) (chim. gen.). — La cimidina è una base isomerica colla cumidammina, analogamente alla toluidina che è isomera colla benzilammina. Come la toluidina, è base abbastanza energica. La sua isomeria colla cumidammina si spiega benissimo seguendo la teoria del Kékulè intorno ai composti aromatici, cioè la cimidina ha il residuo AzH^{2} unito direttamente al gruppo benzoico, e la cumidammina contiene AzH^{2} nella catena laterale. Ecco le formole di confronto colla toluidina:

$$\underbrace{C^{6}H^{4}(AzH^{2})\,CH^{3}}_{\text{toluidina}} \qquad \underbrace{C^{6}H^{3}Az\,H^{2}\,CH^{3}\,C^{3}H^{3}}_{\text{cimidina}}$$

$$\underbrace{C^{6}H^{5}\,CH^{2}Az\,H^{2}}_{\text{benzilammina}} \qquad \underbrace{C^{6}H^{5}\,(CH^{3}Az\,H^{2}.C^{3}H^{3}}_{\text{cumidammina}}$$

Fu ottenuta questa base da Barlow (1855) mettendo il nitrocumene all'azione dei corpi riduttori. Si distilla con una mescolanza di ferro e acido acetico, il liquido distillato si tratta con acido idroclorico che scioglie la cimidina, poi basta neutralizzare l'HCl con idrato di sodio perchè subito si precipiti la cimidina, la quale, sciolta nell'etere e coll'evaporazione di questo, si ottiene in forma di un liquido oleoso nerastro, decomponibile per la prolungata ebollizione. La reazione accade nel modo seguente:

$$C^{10}H^{11}(AzO^{2}) + H^{6} = 2H^{2}O + C^{10}H^{11}(AzH^{2})$$

La cimidina pura è incolora, più leggiera dell'acqua, bolle a 250°. Non dà segno di alcalinità alla carta di tornasole rossa, ma però forma vari sali combinandosi cogli acidi, fra i quali il cloroplatinato, $2(C^{10}H^{11}Az\,HCl)PtCl^{4}$.

Il cloridrato, $C^{10}H^{11}Az.HCl$, è un olio che cristallizza coll'agitamento, e colora la pelle in rosso.

Trattata col cloruro di cianogeno, produce una base di costituzione analoga alla melaniline e che si può considerare come formata dall'unione di una molecola di cimidina con una di cianocimidina.

$$C^{10}H^{13}Az + C^{11}H^{10}Az^{2} = \underbrace{C^{21}H^{23}Az^{3}}_{\text{nuova base.}}$$

Se per la melanina ammettiamo la formola $Az^4 \left\{ \begin{matrix} C \\ 2C^4H \\ H^3 \end{matrix} \right.$, cioè carbotriammon difenilica o guanidina difenilica (vedi Amerine, vol. 2°, pag. 274), come è ammesso dalla maggior parte dei chimici, allora questa nuova base dovrebbe $Az^4 \left\{ \begin{matrix} C \\ 2C^{12}H^{11} \\ H^3 \end{matrix} \right.$

Col cloruro di benzoile la cimolina dà il derivato benzoilico di formola $C^{14}H^{11}Az^4O.HO,CO^2C^{14}H^5$.

Abbiamo visto che vi sono numerosi calcoli urinari, per cui ora si intende come possano esistere anche più cimoline isomeriche. Uno di questi isomeri probabilmente è la carcolina $C^{14}H^{11}Az^4$ base scoperta da Thomas (1860) nel catrame di carbon fossile (vedi Amerine, vol. 2°, pag. 26) e forse non è altro che un derivato delle tetrametilbenzina o delle dicolbenzina che si trovano appunto nel catrame di carbon fossile. Secondo le analisi di Preyer, la carcolina, $C^{14}H^{11}Az^4$, avrebbe una composizione da renderla isomerica alla cimolina.

CIMITERI (igiene). — Dal momento che presso le nazioni civili è cessato il barbaro costume e l'abuso di seppellire gli avanzi degli uomini nelle chiese, costume ed abuso che era certamente un fomite di miasmi e di aria corrotta per le città, l'attenzione dei chimici e degli igienisti fu portata sul modo e sulla scelta convenienti di un terreno dove, unitamente al rispetto pei defunti, si trovassero ancora il mezzo di difendere i luoghi abitati dalle malattie che vicino loro, senza dubbio, queste località nelle quali ha luogo la putrefazione di tanta materia organica.

Gli igienisti ed i chimici dedicarono precisi studi sulla elezione della località e sulle condizioni del terreno che deve raccogliere le spoglie mortali dell'uomo, che noi procureremo di riassumere, specialmente per la parte chimica e per l'analisi dei terreni che si destinano a necropoli, indicando quale sia il metodo più sicuro e spedito per la conoscenza delle qualità dei medesimi. Per ben comprendere le ragioni per le quali noi estendiamo il presente articolo, fa d'uopo premettere che i metodi analitici seguiti nel determinare i componenti di un terreno destinato alla collocazione non possono essere eguali, perchè gli appezzamenti di terra sono destinati a fini troppo diversi. Quando si opera l'analisi di un terreno agrario lo si fa per riconoscere se questo terreno contiene gli elementi di quali possono le piante avvantaggiarsi, nell'indagare invece quali siano le proprietà e la composizione di un terreno da cimitero, bisogna cercare se questo possieda le proprietà di ridurre nel minor tempo possibile un cadavere a semplice scheletro, rimanendo tutte le materie organiche che fossero capaci di arrendersi nei loro elementi, od almeno mettersi in condizione da non recare con loro effluvi ad essere ad incomodi e molto meno poi essere causa e fomite di malattie.

È questo il pericolo principale che bisogna evitare quando trattasi di affidare un cadavere ad una fossa, perchè è noto, per diversi terribili fatti, come accadesse parecchie volte che siasi sparsa qualche malattia contagiosa quale ad esempio, il vaiuolo, in tutta un distretto, ed anche in una provincia solamente per essere aperto un feretro dove riposava un cadavere morto per quella malattia, e ciò dopo un anno e più che vi era stato sepolto.

Le qualità che deve rivestire un terreno destinato a cimitero si possono dividere in due categorie: estrinseche le una, ed intrinseche le altre. La posizione del terreno, la facoltà di essere più o meno asciutto dai venti, la comodità e la gratuità, e finalmente la disposizione degli strati nei quali deve essere praticata la fossa, sono condizioni estrinseche delle quali bisogna tener conto senz'altro. La composizione chimica dei medesimi strati, la quantità e qualità di materie organiche che la terra contiene, il predominio di una più che di un altro dei corpi che la costituiscono, non che la grossezza delle particelle che concorrono a formarla, sono condizioni intrinseche, e la rendono più o meno atta al deterioramento dei cadaveri od all'opporre alla formazione di una materia saponacea la quale, se avviene che si formi, ritarda il pronunciamento della putrida fermentazione.

Non diremo altro che poche parole della orientazione del terreno che vuolsi eleggere qual cimitero avvertendo che essa deve essere sempre in posizione che i venti i quali dominano in una località nella maggior parte del anno non possano gettare gli effluvi miasmatici e quali sorgono da quei luoghi funebri, verso le abitazioni. Perciò, oltre ad essere collocato ad una distanza ragionevole dal paese (un chilometro almeno se è una città abitata da 20 a 30.000 abitanti) bisogna consultare le tavole meteorologiche, e vedere quale è la direzione dei venti che predominano particolarmente nella stagione calda, di più se torna possibile, è d'uopo che si elegga una località elevata, per avere non una corrente ascendente che diminuisca i prodotti gassosi, che emanano dal terreno nella maggior possibile quantità di ora. L'argomento però che meglio interessa il chimico è quello di osservare gli strati del terreno, la loro disposizione e la rispettiva materia da cui sono costituiti.

Fa d'uopo anzitutto che lo strato superficiale sia ricco di materia organica vegetale in istato di decomposizione, la quale condensa i gas che si svolgono, ed a poco a poco li trasmuta in prodotti innocui e suscettibili di disciogliersi nell'acqua, e che gli strati sottostanti siano possibilmente ricchi di calcare, fino allo strato dove deve poggiare il feretro,

che deve essere permeabilissimo, per esportare prontamente le materie liquide e fornire copia d'aria, al oggetto di consentire il disfacimento delle salme.

Pochi sono i dati che conosciamo circa alla facoltà che posseggono le varie qualità di terreno che si prestano a cimiteri. Orfila è forse quello che ci ha somministrati i migliori indizi sull'argomento, facendo delle prove dirette.

A tal uopo egli seppellì degli avanzi di un medesimo cadavere in quattro terreni di natura varia, ed erano:

1° Terreno di Bicêtre, giallastro, calcare e senza indizio di terra umifera.

2° Terreno del giardino della Facoltà medica di Parigi, il quale differiva dal precedente perchè meno ricco di sostanza organica mutata, ma ricco di detriti vegetali molto decomposti, era di color nero e provvisto di carbonato di calce e di solfato della stessa base.

3° Terreno formato principalmente da detriti indecomposti di vegetazione, e che avea tutte le apparenze di un vero terreno torboso, nel quale alle sostanze vegetali erano commiste sabbia silicea e carbonato calcare.

4° Finalmente si valse di sabbia silicea e ricca di prodotti ferruginosi, con traccie di mica e qualchedona di carbonato calcare.

Le parti che furono sepolte, quantunque appartenessero tutte allo stesso membro e fossero involuppate in eguali pezze di tela, differirono nel putrefarsi più o meno sollecitamente. Si guastarono meno sollecitamente nella sabbia silicea e con maggiore prontezza nel terriccio, ma in questo finchè giunsero ad un certo stadio, nel quale si cominciò a formare quella che dicesi grasso dei cadaveri. Nella terra calcare di Bicêtre invece progredì con qualche lentezza dapprincipio, ma poi si compiè in seguito regolarmente senza formazione di grasso.

Le indagini comparative instituite dall'Orfila sulla facoltà posseduta dalle terre da lui sottomesse alla prova, di permettere ai cadaveri di consumarsi in un valore più o meno lungo di tempo, sono certamente tali tutte per giudicare se un terreno sia più o meno conveniente ad impiantarvi un cimitero. Basta a tal uopo che questo sia fornito in abbondanza di principii calcari e magnesiaci esistenti da acido carbonico e solfico abbastanza per seminarsi della buona o rea sua qualità. Ma riflettendo bene e con ponderazione, bisogna però convenire che il ci terre accennate non pienamente appaga la mente delle sovraccitate, che i terreni abbondanti di calcare sono quelli i quali meglio si prestano a consumare i cadaveri, noi lo potremmo dedurre per induzione anche dal fatto noto a tutti gli agricoltori, che le terre dove predominano i composti a base di calce sono quelle che meglio sentono l'influenza dei concimi, mentre però le si spogliano con molta celerità. E d'altra parte sappiamo che la fecondità di uno strato coltivabile, indebolentisi non rara volta, si fa manifesta in conseguenza di una larga somministrazione di materie. Come operano in questo caso il calcare e la materia concimante? Indecendosi a quegli ultimi termini di decomposizione, a quell'ultimo stadio di costituzione molecolare per cui si fanno assimilabili alle piante e non posseggono odore alcuno. Si vede pertanto che le sostanze a base di calce debbono accorrere alla lor volta reagire sui cadaveri e ridurli, a tali condizioni che tutte le sostanze organizzate si disfanno, lasciando in libertà le sole ossa delle scheletro.

Tuttavia l'Orfila medesimo avverte che la putrefazione nei primi momenti procede assai più celermente per la salma sepolta nel terriccio, benchè poi in seguito avvenga una cessazione nella putrefazione medesima per l'effetto della formazione di una certa quantità di grasso speciale o di sapone che oppone al progresso del disfacimento. Come accade questo fatto? Io penso che si possa dare una spiegazione di questo fenomeno colle seguenti osservazioni. Da alcuni dati sembra che quello il quale chiamasi grasso dei cadaveri formi una specie di sapone il quale, vietando il libero accesso all'aria, vesta e difenda da una corrosione ulteriore le parti non ancora tocche da quel moto molecolare di decomposizione che chiamasi putrefazione.

Ma come è che ha luogo quest'associazione che dicesi formazione di grasso o saponificazione dei cadaveri, saponificazione che si osserva allorchè le salme vengono sepolte in uno strato di terreno ricco di sale? Per quanto abbiamo consultate le opere di coloro che scrissero di tutto quello che ha rapporto coll'igiene dei cimiteri, non ci fu concesso di dedurne una spiegazione che fosse in consonanza con dati della scienza. Tutti fanno cenno del fatto, il quale ha quasi conseguenza diretta di non potersi sottomettere in spazio di terreno destinato a cimitero ad una specie di rotazione, per la quale si possa scavare, dopo un certo periodo d'anni, una fossa inferiore fu depositata antecedentemente un'altra feretro, senza correre il pericolo che i lavoratori vengano incomodati dall'infezione che emana dai cadaveri non ancora consumati, ma per quanto è a mia cognizione, non si è data ancora ragione del perchè formino tal composto. Sebbene pertanto non manchiamo di dati positivi e di esperienze esatte sopra questo proposito e ci sia noto il semplice fatto, nè manco descritto con molta accuratezza, tuttavia pensiamo che dalla cognizione di altri fatti possa giungersi ad una spiegazione che non deve essere lontana dal vero.

L'olio di cui sono ricchi i terreni vegetali, ed in special modo quello che trovasi negli stessi terreni ricchi di calcare, possiede una proprietà per gas così

assorbente, che non ha altri corpi con si possa comparare al minori della spugna di platino. Oltre a ciò, l'azione de' suoi poi è tale che, dopo avere condensati i gas, tende a combinarli fra loro. Se pertanto l'uno sia pregno di ossigeno atmosferico e di un contatto giunga dell'ammoniaca, si forma tantosto dell'acido nitroso, che poi alla sua volta viene cangiato in nitrato di calce.

La facoltà assorbente è pertanto nei primi istanti il fattore della sedentudine della putrefazione, perchè, come anche fu osservato dal Walter Lewis, i primi prodotti gassosi che emanano da un terreno sono ammoniaca ed acido carbonico, ma ben presto questo moto speciale di molecole cessa, mancando da una parte l'elemento comburente, che è l'ossigeno, e sopravvenendo un secondo stato nella fermentazione, nel quale comincia quella che chiamasi fermentazione interna. Allora è ragionevole trovare che si formi il grasso dei cadaveri anche colla sola azione materie proteiche (albumina, fibrina, ecc.) le quali, come venne osservato dal Wurtz, nel fermentare danno luogo ad acido butirrico, che è pure un acido grasso.

Abbenchè l'Orfila ci insegni che nella terra del giardino della Facoltà medica si trovava del calcare, non dobbiamo tuttavia disconoscere che probabilmente, misto come era intimamente alla materia umifera, dovea neutralizzare l'acido nitrico di mano in mano che si formava, e l'acido medesimo saturato dalla calce non ha nessuna influenza nel disdoppare i corpi grassi, mentre invece il carbonato della stessa base, se in soluzione od in povera mineralizzazione, può saponare gli acidi grassi. È vero bensì che questi acidi saturati dalla calce danno sali poco solubili, ma ciò non toglie che sotto tal forma siano meglio accessibili ai reattivi, e particolarmente all'acqua, mentre nel sono invece i grassi semplici, sui quali l'acqua medesima scorre senza nemmeno bagnarli.

Per confermarci in queste idee abbiamo voluto eseguire un esperienza, la quale, a nostro parere, darebbe un'idea che la nostra opinione non è lontana da vero. Dei a carne di vitella tenera e per conseguenza ancora bisognosa di fermentazione putrida, venne sepolta in due bottiglie, sottraendo ad una della sabbia calcare che conteneva il 30 per 100 di carbonato di calce, ma priva di sostanza organica, all'altra della sabbia, ma alla quale era mescolata della materia umifera preparata facendo bollire un terreno fertilissimo con carbonato di soda o soda caustica. In ambedue i casi la putrefazione ebbe luogo, e quando si sorpresero la cosa molto avanzata, ponemmo le due bottiglie in una caldaia di acqua bollente perchè si ne sprigionassero i gas che potevano essere condensati nel terreno. Vennero sviluppati tantosto minor quantità di gas dalla sabbia mista alla materia umifera, ed il gas era composto quasi interamente di azoto e di acido carbonico senza quasi traccie di ossigeno, mentre nell'altra l'ossigeno era in maggior dose, e con esso anche acido carbonico. Dopo quindici giorni, esaminando i prodotti putrefattivi, vedemmo la sepolta nella sabbia calcare quasi interamente decomposta a guisa di terreno, quella invece che era stata in contatto coll'umifera rimaneva, se così si dice, coperta almeno di una specie di vernice grassa.

Pare a noi che l'uomo, nel caso di cui discorriamo, agisca come il carbone, il quale, quando è in polvere, per virtù della porosità le materie organiche per possede e un potere assorbente assai rimarchevole sui prodotti gassosi.

Ma quali sono le conseguenze che si possono dedurre da queste premesse? Anzitutto sarebbe desiderabile che si trovasse un composto il ferretto e quello che lo copre (cemento) atto di sabbia calcare di materia calcare, e che si medesimi potessero un altro strato in terra, ma sicuro di rendere organici in istato di decomposizione più o meno avanzata. Così si avrebbe che i cadaveri subirebbero una decomposizione abbastanza sollecita, e si eviterebbe la formazione dei grassi nei cadaveri, mentre poi gli putridi che ne emanano sarebbero assorbiti dalla strato vegetale, ed in esso saturati di ossigeno e convertiti perchè in acido nitrico ed altri composti analoghi, se abili nell'acqua per conseguenza disperdibili o con mezzo delle pioggie ecc.

Posti tali principii che a noi sembrano i più giusti e conformi alle idee pratiche della scienza, veggiamo che l'analisi chimica del terreno destinato ai cimiteri non deve essere eseguita colle norme che si tengono nell'indagare la natura dei terreni agrari.

La prima cosa di cui si deve preoccupare chi analizza un terreno per conoscere se è adatto ad un cimitero è la maggiore o minor permeabilità del medesimo, e siccome questo è in gran parte dipendente dalla grossezza dei grani, così a tutte le altre operazioni deve anteporre la separazione meccanica delle parti grossolane dalle minute. A questo oggetto si può servire l'apparecchio ideato da Marcet e che noi descriveremo alla pag. 228 del vol. 2° di quest'Opera, fig. 167.

Anche le precauzioni da usarsi nel predisporre la terra all'analisi meccanica per lavatura circolare sono ugeali, quindi ci dispenseremo dal ritornarvi sopra.

Non è cosa indifferente il conoscere le quantità rispettive di sabbia e di argilla che stanno in un terreno che voglasi destinare a cimitero. Se questo fosse troppo sabbioso non permetterebbe che i cadaveri si putrefacessero abbastanza regolarmente, e quando anche questo avvenisse, i gas che si sviluppano potrebbero senza difficoltà svolgersi libera-

mente dall'involucro terroso e spandersi nell'atmosfera. Se invece il terreno fosse troppo carico di argilla, allora al feretro si farebbe un magma, una specie di pasta gelatinosa che salverebbe lungo tempo il cadavere dal putrefarsi.

A questo proposito diremo di un esperienza da noi eseguita. Dopo avere col apparecchio di Mauro separato la sabbia dall'argilla, collocammo in una bottiglietta da prova la prima, ed in un'altra la seconda, recipiente colla carne e coll'altra due pezzetti di carne di vitello. Ogni giorno per mezzo di un aspiratore si cangiava aria dei recipienti così preparati, facendo passare il prodotto attraverso di acido solforico concentrato. Il 20 due giorni, allorchè la fermentazione putrida era cominciata, vedemmo l'acido solforico che comunicava col recipiente pieno di sabbia annerire manifestamente, indice che le materie organiche trasportate meccanicamente con aria passavano attraverso ai pori della sabbia, mentre quella stessa aria che attraversava i meati dell'argilla non dava segno di annerimento.

Ma non basta conoscere quale sia il quantitativo delle parti minute e grossolane, sta bene eziandio sapere se fra queste materie, diverse per natura, sia più o meno predominante il calcare, giacchè bisogna sapere, che l'azione di quest'ultimo è più o meno lenta, in proporzione inversa della grossezza dei suoi grani. Il calcare in cotto ne avesti il diametro di pirecchi millimetri non è quasi per nulla intaccato dall'acqua satura di acido carbonico in sabbia grossolana, e se alcuni grani più grossi di un millimetro, in due ore di reazione ne ne stacca appena una quantità equivalente al 3 per 100. Il calcare finissimo in scaglie in proporzione poco inferiore a quella dell'acido carbonico che trovasi nell'acqua in soluzione. Da ciò la circostanza che il calcare minuto reagisce assai più celermente degli altri, e per conseguenza il maggior suo vantaggio.

Per determinare la quantità di calcare che esiste in un terreno e nelle varie forme di aggregazione, basta pesare un mezzo grammo di ciascheduna delle varietà, e poi determinare il volume l'acido carbonico che contiene, usando dell'apparecchio ideato a questo uopo dallo Scheibler. Descriveremo in altra occasione questo stesso apparecchio di non comodissimo e di costruzione assai semplice. Basti qui il dire che ogni volume di acido carbonico ottenuto e corrispondente alla misura di un centimetro cubico pesa gr. 0,00197 per cui moltiplicando questo numero per cent. cubi di gas ottenuto, e ridotto alla pressione e temperatura normali, si ha così l'acido carbonico esistente nel terreno.

Per sapere quale sia la quantità di calce che satura l'acido carbonico ottenuto, basta moltiplicare il peso conseguito per 28 e dividere il prodotto pel numero 22.

A dir vero, i risultati che si ottengono in questo caso non sono perfettamente esatti e precisi, giacchè non rare volte alla calce si unisce la magnesia o qualche altra base capace di essere egualmente saturata dall'acido carbonico, se non che, se si prende come ragione di tale base un peso a peso equale, non si corre il pericolo di commettere un grande errore ammettendo il peso della base saturata dall'acido carbonico come se fosse semplicemente calce.

Determinate le parti grossolane e le minute, non che il calcare esistente nel terreno, rimane da stabilire quanto siavi di acqua e di sostanze organiche. La presenza di una certa quantità di umido nello strato dove va collocato il feretro è indispensabile per gonfiare i tessuti e sollecitarne il dissfacimento. Quella delle sostanze organiche è pure necessaria, e le ragioni le abbiamo accennate più sopra.

L'acqua esistente in un terreno si determina scaldandolo al calore dell'acqua bollente fino a che pesato si può ripetere, mentre di non poter più perderne la minima parte, le sostanze organiche si possono determinare col processo di Berthier, che in questo caso, essendo semplicissimo e di poco costo, risponde forse meglio anche di un analisi elementare allo scopo che si propone.

Il processo di cui parliamo consiste nel calcinare in un crogiuolo di argilla o di porcellana un peso di terra mescolato col litargirio. La sostanza organica che può trovarsi nel terreno, in presenza dell'ossido di piombo e del calore, converte in acqua ed acido carbonico, e siccome per giungere a questo deve prendere dell'ossigeno, così ne viene spogliato il piombo ossidato, il quale perciò ritorna a metallo, e poichè fra i pesi specifici del litargirio e del piombo v'ha notevole differenza, così si può pensare, che il metallo, va a raccogliersi nel fondo del crogiuolo sotto forma di un bottone metallico.

Per mettere in esecuzione il processo di cui discorriamo si comincia dapprima col pesare la terra, poi si tratta con un eccesso di acido cloridrico, per ridurre il ferro da protossido che era a perclorato, onde evitare la riduzione del litargirio a piombo, cosa che avverrebbe se il ferro fosse protossidato, e nello stesso tempo eliminare l'acido carbonico dei carbonati, che sotto all'influenza del calore farebbe che la miscela si gonfiasse ed uscisse dalla lubrica del crogiuolo con perdita.

Per si fa essicare il tutto indi si mescola con sei o sette volte il suo peso di litargirio e si ricopre la mescolanza con altro litargirio puro. Si porta allora il crogiuolo al fuoco e si riscalda mantenendolo per un'ora al calor rosso. Quando si vede cessare ogni gonfiamento nella massa, che deve aver presa la fusione tranquilla, si lascia raffreddare, e operando il crogiuolo si raccoglie il bottone metallico, che viene pesato in bilancia da analisi.

Siccome ogni gr 0,006 di carbonio esporta gr 0,016 di ossigeno dal litargirio, per convertirsi in acido carbonico, e questa quantità di ossigeno è contenuta da gr 0,206 di piombo, così ne consegue che si calcola per ogni gramma di metallo ottenuto gr 0,029 di carbonio. Una semplice proporzione ci fa sapere qual sia la quantità di carbonio che esisterà nella sostanza organica, disponendo i termini nella maniera seguente

$$0{,}006 : 0{,}206 = x : K,$$

in cui K rappresenta il peso del piombo trovato nel crogiuolo in istato metallico. Così, se si ebbero da 10 grammi di terra analizzata gr 0,730 di piombo, si ha

$$\frac{0{,}730 \cdot 0{,}006}{0{,}206} = \text{gr } 0{,}0208$$

E siccome poi la sostanza organica contenuta dal terreno può considerarsi qual cellulosa, o materia che le si rassomiglia, essendo questa composta in maniera da contenere, in 162 parti, 72 di carbonio, così ne viene che può dirsi che gr 0,029 del carbonio indicato dal piombo corrispondono a gr 0,065 di materia organica ed umifera.

Venendo alla conclusione delle nostre premesse, vediamo che l'interesse principale che si ha, quando vogliasi decidere se uno spazio di terreno sia adattato a formarvi un cimitero, è quello di osservare la posizione topografica del luogo, la maggiore o minor distanza dalle abitazioni, e qual sia il vento dominante, e queste sono condizioni estrinseche, ma che la composizione chimica del terreno non deve essere lasciata da parte, e che l'esame analitico del medesimo può essere eseguito colle seguenti operazioni.

1° Separare le parti minute dalle grossolane ed anzitutto i ciottoli ed i residui organizzati non decomposti col metodo di Masure, descritto in altro articolo dell'*Enciclopedia* già da noi citato.

2° Osservare qual sia la quantità di materia organica ed i residui di sostanza organizzata che trovansi nel terreno.

3° Stabilire il quantitativo di calcare che esiste nello stesso terreno, e distinguere con accuratezza la quantità del medesimo calcare che trovasi in un istato di polvere minuta, di polvere grossolana e di ciottoli, essendo questi intaccati variamente dall'acido carbonico.

CIMOLITE (sin. *Pelicanite*, *Hunterite*, *Sfragite*, *Terra Lemnia*, *Ehrenbergite*) (*chim. min.*). — Questa sostanza, con tutte le varietà che presenta, è amorfa, quasi argillosa, opaca, allappante, con lucentezza traente alla grassa, con peso specifico 2,18 - 2,30. Il colore ne è bianco, grigiastro, rosso. Scaldata che sia, svolge acqua, al cannello risulta infusibile. La *cimolite*, propriamente detta, proviene dall'isola Argentiera dell'arcipelago (Cimoli dei Greci), da Alexandrovsk e da Kiew in Russia, da Nagpur nell'India, ecc. La sfragite o *terra Lemnia* (da l'isola di Lemnos, ora Stalimene), detta anche *terra sigillata*, è una varietà del boro, e si usava in medicina. L'*Ehrenbergite* del Siebengebirge (Steinchen e Wolkenburg), è quasi gelatinosa allo stato fresco, e screpola disseccandosi a secco. È di color roseo chiaro, nell'acqua riassume la primiera apparenza.

I *Cimolite dell'Argentiera*, analisi di Klaproth. II *Pelicanite* di Kiew, analisi di Ouchakoff. III. *Hunterite*, analisi di Haughton. IV *Sfragite*, analisi di Klaproth.

	I	II	III	IV
SiO^2 . . .	63,00	65,06	65,93	66,00
Al^2O^3 . .	23,00	22,84	20,97	14,50
Fe^2O^3 . .	1,25	0,44	—	6,00
MgO .	—	—	0,45	0,25
CaO . . .	—	—	0,30	—
Na^2O . .	—	—	—	3,50
H^2O . .	12,00	9,31	11,61	8,50
	99,25	98,25	99,26	98,75

CINABRO (*chim. gen.*) *Vedi* MERCURIO (SOLFURO DI).

CINABRO (*chim. tecn.*). — È il cinabro un bellissimo colore rosso, di aspetto cristallino quando è in massa, ed è un composto di solfo e di mercurio. Da quanto pare, fu noto a tutta l'antichità, e l'*Enciclopedia Giapponese* descrive il modo di estrarlo dalle sue giaciture naturali, e di prepararlo per via artificiale. Gli Egiziani se ne valsero per dipingere le figure con cui decoravano i loro sepolcri; i Greci ed i Romani lo usarono coi nomi di *sullios* e di *minium*. In quel tempo il cinabro adoperato traevasi dalle miniere di Spagna, d'onde se ne ricava anche al presente una notevole quantità.

Ma qui non è da trattare del cinabro naturale, poichè in questo articolo ci proponemmo di riferire le diverse maniere con cui si prepara l'artificiale, la scoperta del quale risale al secolo XIII ed appartiene ad Alberto il Grande, il quale l'ottenne facendo fondere del solfo col mercurio.

La Germania e l'Olanda per lungo tempo fornirono il più bel cinabro al commercio, e vi si fabbricava per via secca, al presente se ne fa in Francia, nella Carinzia, a Idria ed anche altrove, e per la bellezza non stà al di sotto dell'olandese.

Due sono i processi generali di fabbricazione quello per via secca, che è il più antico, l'altro per via umida, che fu trovato da Schulze nel 1687 e che poscia fu studiato da parecchi chimici. Cominceremo dal processo per via secca, dicendone le diverse modificazioni, secondo che furono descritte da vari autori.

Cinabro per via secca.

Fabbricazione del cinabro quale fu descritta da Tuckert. — Le condizioni essenziali per riuscire ad un prodotto di prima qualità consistono: 1° nell'operare con grandi quantità di mercurio e di zolfo, ambedue puri al possibile; 2° nello scaldare a temperatura conveniente; 3° nel volatilizzare tutto il solfo che non rimase combinato.

Si prendono 75 chilogr. di fiori di solfo setacciato e 540 chilogr. di mercurio, che si fa filtrare per una pelle di camoscio, affinchè il metallo rimanga suddiviso tra il solfo; si usa una grande caldaia di ferro piatta e polita e si scalda a fuoco moderato fino a fusione della materia. Se ne ha un prodotto nero, il quale è un misto di protosolfuro di mercurio, di bisolfuro e di solfo libero. Quando la materia è freddata si rompe in pezzetti e si macina, indi si versa in bottiglie di vetro della capacità di 300 a 400 gr. e ne ne empiono da 30 a 40 bottiglie.

Durante il tempo in cui si fa la macinazione, si scaldano al rosso scuro tre recipienti sublimatori, che sono grandi orciuoli di terra, lisci e collocati ciascuno in un fornello proprio. Si versa nel primo un fiasco della polvere nera, e il simile nel secondo e nel terzo. Nell'atto di versare la materia si infiamma per l'accendersi di una piccola quantità di solfo libero, e quando la fiamma è diminuita, si copre la bocca di ciascun orciuolo con una lastra di ferro ben grossa, che vi si adagia perfettamente. A due o tre fiaschi per volta si introduce altro solfuro nero, finchè ciascun orciuolo abbia ricevuto una terza parte di quello che fu preparato nella caldaia di ferro, e si continua a mantenere il fuoco in grado conveniente, secondo che la pratica ebbe ad insegnare, lasciandolo spegnere allorchè tutto il cinabro sia sublimato, effetto pel quale occorrono 36 ore di lavoro. Si conosce qual sia la temperatura più opportuna dall'altezza a cui sale la fiamma nel togliere il coperchio dagli orciuoli: se il fuoco è troppo gagliardo la fiamma può apparire fuori della bocca per un mezzo metro e più; se è troppo debole non arriva neppure all'imboccatura, se è nel grado necessario la fiamma oltrepassa da 10 a 12 centim. l'orlo del vaso.

È da avvertire che i fiaschi del solfuro nero non si devono aggiungere troppo presto dal versamento precedente, e che occorre una distanza di 4 o di 5 ore, secondo che l'operazione procede rapida o lenta; dall'aggiunta eseguita come si è detto avviene che i pani del cinabro risultino composti di diversi strati sovrapposti, separati l'uno dall'altro da una sottile pellicella.

Nelle 36 ore nelle quali si continua il fuoco dopo l'ultima carica, si dovrà rimuovere con forza la massa ogni mezz'ora o poco più, valendosi di un ravolo di ferro, e ciò allo scopo di agevolare la sublimazione.

Allorquando gli orciuoli siano raffreddati si estraggono dai forni, si rompono e se ne leva via il cinabro, per indi macinarlo con acqua in macina da molino, e più la polvere riesce attenuata, più il colore apparisce chiaro e splendente. Volendolo in polvere impalpabile e di un brillante vivacissimo, si dovranno separare le particelle più sottili dalle più grossolane per mezzo della decantazione.

Da ciascun orciuolo si ricaveranno 200 chilogr. di cinabro ossia 600 chilogr. per 3 orciuoli, con una perdita di 15 chilogr. di materia durante la sublimazione.

Fabbricazione del cinabro secondo il metodo descritto da Ritter. — Il bel cinabro d'Olanda si fabbrica nella maniera seguente.

Si prendono 1 parte di solfo e 2 parti di mercurio e si macinano insieme finchè tutto il metallo rimanga estinto. La qual cosa si conosce dal non vedersi globetti metallici in mezzo alla polvere nera di etiope mercuriale che si è formata. Per ciascun quintale di etiope si aggiungono alla massa 4 chilogr. e mezzo di piombo in granaglia, ovvero anche di minio. Si procede alla sublimazione entro orciuoli di terra che dapprima si scaldano al rosso, e allora vi si versano 100 chil. di etiope per orciuolo, poscia si fa sublimare come fu descritto nella fabbricazione precedente.

Allorchè l'operazione è a termine, si lascia spegnere il fuoco, si rompono gli orciuoli e si macina il cinabro. Il piombo che fu aggiunto giova per sottrarre tutto il solfo eccedente, che in istato di solfuro rimane nel fondo degli orciuoli, mentre il cinabro si raccoglie nella parte superiore.

Fabbricazione del cinabro quale fu descritta da Mezzie. — È il processo che si segue nella officina di Idria nella Carniola, e si compone di tre operazioni distinte: 1° della preparazione dell'etiope mercuriale o solfuro nero di mercurio, 2° della sublimazione del detto etiope, 3° della sua sevigazione.

Per preparare l'etiope si prendono 84 parti di mercurio e 16 parti di solfo, proporzione che l'esperienza dimostrò essere conveniente. Si riduce in polvere il solfo e si passa per setaccio. Il setaccio deve essere formato di una maglia che abbia da nove a dieci fori per centimetro, poichè se i fori fossero più ampi la polvere di solfo sarebbe troppo grossa e il mercurio vi si estinguerebbe con fatica, se più piccoli, la polvere di solfo troppo fina galleggierebbe al di sopra del mercurio senza combinarvisi. Ridotto il solfo nella forma conveniente, si introduce in barilotti colla proporzione di mercurio necessaria, e i barilotti sono di legno di olmo cerchiati di ferro e disposti orizzontalmente sopra due lunghi cardini, che fanno l'ufficio di asse, aventi nell'interno delle lunghe prismatiche pure di legno, e giusta ad uno

di moltiplicare la superficie dello sbattimento della materia allorquando sono in moto. Un apparecchio completo consta di 18 barletti, ciascuno dei quali contiene 21 chilogr. di mercurio e 4 di solfo, mossi da una ruota idraulica sottostante che fa quindici giri per minuto. Per ogni giro della ruota i barletti ne compiono quattro intorno a se stessi, cioè due per un verso e due per l'altro, tanto che in un minuto fanno sessanta giri. Al movimento che il mercurio trasmette per le doghe dei barletti, fa d'uopo di bagnarli con acqua calda prima della carica. La rotazione dura in media 2 ore e 18 minuti, tempo nel quale la mescolanza è portata alla temperatura di 31 a 32 centigr., e più il grado di calore è maggiore, meno dura la rotazione. Formatosi l'etiope o solfuro nero, si tolgono i barletti, se ne versa fuori il prodotto che si divide in parti di 10 chilogr. ciascuna, per caricarne de crogiuoli speciali di terra che sono di forma conica.

Ora si passa alla sublimazione dell'etiope. Si hanno a tal uopo quattro forni di riverbero, in ciascuno dei quali stanno sei storte di ferro a forma di pera, e che posano sopra un sostegno di ferro e si riscaldano con legna forte tagliate in pezzetti. Comunemente due sole delle storte per forno sono caricate ad una volta, introducendovi cinque de crogiuoli, ciascuno dei quali, come dicemmo, contiene 10 chilogr. di etiope.

La sublimazione si eseguisce in tre periodi: in quello dell'evaporazione, nel secondo del rallungamento e nel terzo della sublimazione finale. Caricate che siano le storte, si coprono con capitelli di lamiera di ferro, a cui si congiungono de recipienti di terra, e che si tengono fermi col sovrapporvi dei mattoni. A tal punto si accende un fuoco moderato sotto le storte in guisa che la fiamma lambisca le due prime e non passi che lentamente alle seguenti. A termine di breve tempo si accende il combustibile delle due prime e vi ha sfiammazione con iscoppio entro il capitello, iscoppio che è seguito da fumi densi e da fiamme più gagliarde. Cessato il fenomeno, si dirige il fuoco sulle due storte che succedono, e quando sia avvenuto ciò che dicemmo per le prime, si manda il fuoco alle terze.

Terminata il periodo della vaporazione, senza intermettere il fuoco, si tolgono i capitelli di lamiera di ferro, se ne sovrappongono altri di terra che si lutano sulla orlatura della storta, indi si eccita il fuoco con più forza sotto le sei storte ad una volta; pel calore crescente il solfo si infiamma di nuovo, ed a capo di due ore e venti minuti circa la temperatura è tanto intensa che l'eccedenza del solfo distilla dal capitello, e venendo in contatto dell'aria si infiamma con sensibile detonazione. È questo il momento opportuno per unire ai capitelli allunghe di terra cotta e collettori pure di terra. L'uso delle allunghe fece che a questo secondo periodo fosse dato nome di *rallungamento*.

Tanto le allunghe quanto i collettori sono lutati mercè con argilla, avvertendo pei collettori che deve rimanere un piccolo sfogo per riescita del vapore di solfo.

La sublimazione finale ricomincia, e il fuoco è spinto con maggior attività quando dall'orifizio lasciato nei collettori esce il solfo in fiamma. Si luta poco accuratamente l'orifizio, curando che il lato si conservi sempre inumidito, affinchè disseccandosi per la temperatura elevata non si fenda ed dia accesso all'aria. Il cinabro che si sublima si depone in principio nelle parti fredde dell'apparecchio ove si va accumulando. L'operazione è al termine allorchè appaiono tra le giunture tra i capitelli e le storte, al cune fiammelline di solfo in combustione che scompaiono in breve, si cessa dal fuoco, si smonta l'apparecchio, togliendo i collettori, le allunghe e i capitelli.

Per estrarre il cinabro si debbono rompere i capitelli ed i collettori, cercando poi di staccarlo dalle allunghe in modo che si conservino intatte per servire alla sublimazione successiva. Siccome il cinabro aderisce con forza ai pezzi dei recipienti rotti, sarà d'uopo, dopo staccatone le strate grosse, separarne accuratamente le porzione aderenti ai frantumi di collettori e di spazzole; quella serata nelle spazzole sarà mescolata col etiope di una sublimazione successiva. Il tempo totale dell'operazione dura in media 6 ore e 48 minuti, 1 ½ delle quali per la vaporazione, 2 ore e 24 minuti per il rallungamento, 4 ore e 9 minuti per la sublimazione finale. Circa alla raccolta del cinabro cristallizzato, la quantità suol essere in media di 52 parti nei capitelli, di 26 nelle allunghe e di 3 per 100 nei collettori.

Il cinabro, quale risulta dalla sublimazione, è concreto e cristallizzato e deve essere per ciò ridotto in polvere fina al possibile. Si usano dei mulini in numero di sei, ciascuno dei quali mosso da una ruota idraulica sottoposta e con due mole. L'inferiore stabile, la superiore girante e circondata da una cassa di legno. Le due mole sono scabre a punte nelle superficie che si guardano e somigliano alle macine da farina. La pulverizzazione si fa col intervento dell'acqua ad impedire che si disperda del polverulento, e perchè il prodotto riesca di grana uniforme. Da principio, quando si introducono i pezzetti di cinabro fra le due mole, queste devono essere un po allontanate, poscia si vanno avvicinando, aggiungendo contemporaneamente dell'acqua. La poltiglia del cinabro macinato esce per una specie di cateratta posta al lavorio della macina inferiore, ed in operazione si agevolarne lo scolo si vale di una stecca di legno che gira e muove nella cateratta. La poltiglia si raccoglie entro bacinelle poste al di sotto.

La temperatura della poltiglia è di 37 a 38°, allorchè questa del tinogo raggiunge i 15°, e purchè la ruota idraulica faccia cinque giri e mezzo quarantagiri per minuto. Per avere il cinabro di colore più vivo, fa d'uopo moltiplicarne le macinature, il numero delle quali non deve mai essere al di là di cinque.

Il cinabro macinato dev'essere sottomesso a raffinazione valendosi di una lisciva di potassa e degli occorrenti lavacri. Per preparare la lisciva si ha un tino di legno della capacità di sei ettolitri a doppio fondo, l'superiore de' quali è perforato. Nell'intraspazio fra i due fondi si stende uno strato di paglia, e poi vi si getta della potassa commerciale od anche della cenere. Nel fondo del tino si ha un foro per cui scola la lisciva, che deve segnare da 10 a 13° B., occorrendo diversa la concentrazione, conforme alla qualità del cinabro. Pel rosso vivo si adopera una lisciva di 10°; pel rosso cupo, di 11°, pel cinabro della Cina, di 13.

Dopo che il prodotto fu abbastanza finamente macinato, si versa la poltiglia raccolta da tre molini (3 quintali metrici all'incirca) entro un tino al fondo del quale si depone, mentre si fa uscire l'acqua per mezzo di chiavetta. Si farà passare 1/3 circa del cinabro deposto dal tino in una caldaia di ferro, vi si aggiungeranno da 22 a 27 chilogr. della lisciva di potassa carbonata, indi si scalderà all'ebollizione, che si deve mantenere per dieci minuti all'incirca. In allora si estrarrà con mestola il cinabro, che si passerà in altra caldaia, portando con altro terzo della poltiglia prima nella stessa lisciva e facendo bollire, e in ultimo replicando l'operazione per la terza parte della poltiglia suddetta. Allorquando tutto il cinabro bollito sia raccolto nella seconda caldaia, gli si darà tempo di precipitare a fondo e si farà scolare per chiavetta la lisciva sovrastante, poi vi si farà giungere dell'acqua calda, in cui si farà digerire il cinabro, lasciandolo di nuovo deporre. Si estrarrà l'acqua di lavacro e si replicherà l'affusione dell'acqua calda per quattro volte, lasciando in digestione, e togliendo l'acqua dopo che si formò il precipitato. I lavacri devono essere filtrati per tela, affine di raccogliere le particelle di cinabro che restano sospese. In allora si verrà ai lavacri con acqua fredda, che si ripeteranno per quattro a sei volte, cioè fino a tanto che le acque scolino chiare e che il prodotto sia di un bel colore. Si distribuisce il cinabro bagnato in piatti di terra, che si pongono a seccare in una stufa a temperatura di 60 ad 85°, la disseccazione si compie in due o tre giorni. Ciascun piatto contiene 9 chilogrammi e mezzo di cinabro umido, d'onde si hanno 7,50 chilogr. di secco. La proporzione dell'acqua intrapposta nel cinabro suol essere del 21 per 100, e l'esperienza fece conoscere che più è fino, più contiene di acqua. In ultimo, per ridurlo allo stato di finezza voluta, si fa lavorare da un operaio entro un grande tinogo in cui si fanno muovere dei cilindri di legno e si passa per setaccio. Così preparato, si imballa entro pelli di animali o si chiude in casse di legno.

Cinabro per via umida

Cinabro fabbricato col metodo descritto da Kirchoff. — Si fanno marinare in mortaio di porcellana 300 parti di mercurio con 68 p. di fiori di solfo bagnati con qualche goccia di lisciva di potassa caustica, seguitando sino a che siasi compita estinzione del metallo. Formato così l'etiope o solfuro nero, si passa in bacino d'argento, aggiungendovi 150 parti di potassa caustica sciolta in poc'acqua, e si scalda in bagno di sabbia per mezz'ora, rimuovendo di continuo e versando nuov'acqua di tratto in tratto per supplire a quella che svanisce svaporando.

Scorso il detto tempo, si cessa dall'aggiungere l'acqua, ma si seguita lo scaldamento, sempre rimuovendo, e la materia piglia dapprima un colore bruno ed una consistenza gelatinosa, indi volge con rapidità ad un bellissimo rosso. Si getta su feltro, si lascia scolare la lisciva a chiarezza, si lava più e più volte con acqua, e infine si fa secare a bassa temperatura.

Non essendo indicato il grado di calore a cui devesi operare e il colore, se troppo elevato, recando nocumento alla bellezza del prodotto, ne segue che il processo di Kirhoff riesce di esecuzione difficile. Muffin Puddan suggerì per impedire che il colore si muti di togliere la mescolanza da fuoco non appena abbia acquistata la tinta desiderata, portarla in istufa e tenervela agitando di tratto in tratto, ovvero di far digerire nella potassa caustica il cinabro ottenuto.

Cinabro per via umida, secondo il metodo di Brunner. — Per eseguirlo si prendono

Mercurio	gr.	300
Solfo	»	114
Potassa caustica	»	75
Acqua	»	450

Sciogliesi la potassa nell'acqua, si macina il mercurio col solfo fino ad estinzione compiuta del metallo, si versa l'alcali sull'etiope a poco a poco e sempre agitando, si scalda a 45° la mescolanza entro bacino di vetro di porcellana od anche di ghisa. Trascorse otto ore di digestione, mantenendo costante la temperatura, ed aggiungendo acqua per supplire a quella che svapora, il prodotto passa dal nero al rosso bruno, indi rapidamente allo scarlatto. Quando il colore abbia raggiunto il massimo di vivezza, si toglie il bacino dal fuoco, si continua la digestione a temperatura più mite per qualche tempo, si lava con

se ne più volte, e si separa per decantazione il cinabro dal mercurio eccedente. Si ottiene del prodotto 230 grammi, ed è di un rosso vivacissimo. A ben riuscire nel effetto occorrono due avvertenze: 1° che non si ecceda mai 45° di calore; 2° che il cinabro non si agglomeri in massa gelatinosa, e per ciò occorre che si abbia acqua a sufficienza.

Cinabro per via umida, conforme al metodo di Jacquelin. — La proporzione indicata dal Jacquelin sono:

Mercurio	gr	60
Solfo	»	30
Potassa caustica fusa	»	20
Acqua	»	30

Si scioglie l'alcali nell'acqua, si pone il mercurio e il solfo in bacino di ghisa, avente la forma di una capsula larga, e si immerge nell'acqua fredda ad impedire l'elevarsi della temperatura durante la reazione. Si sopraverta sul metallo e solfo la soluzione alcalina, agitando di continuo con pestello a base larga e ben serrata, ed a termine di un quarto d'ora la mescolanza comincia a volgere al grigiastro. Allorchè l'intera potassa fu versata, si scalda il bacino ad 80° per un'ora circa, sopravversa all'acqua che evapora, indi si stempera in quattro o cinque volte il peso d'acqua calda il cinabro formatosi, decantando la parte liquida prima che sia raffreddata, affine di evitare la precipitazione del solfo non combinato. Si finisce lavando con acqua fredda per togliere il residuo di solfuro alcalino, si raccoglie su tela e si serba al riparo.

Cinabro per via umida, secondo il processo di Hechle. — Si prende il cinabro del commercio, si riduce in polvere fina, si mesce colla centesima parte in peso di solfuro di antimonio polverizzato, si fa bollire in bacino di ghisa con una soluzione di 3 p. di polisolfuro di potassio, e ciò per più volte. Si lava il precipitato con acqua comune, si fa digerire con acido cloridrico, e in ultimo si lava nuovamente con acqua. Con ciò il cinabro del commercio acquista una vivezza di tinta che non possedeva in precedenza.

Cinabro per via umida, secondo il processo di Fermenich. — È fondato sull'uso del solfuro di potassio puro, fabbricato non per via di bollitura dell'alcali col solfo, nè di fusione, ma per azione del polisolfuro di potassio. Quando il polisolfuro si fa reagire o colla fusione, il solfuro contiene dell'iposulfito, il quale, stando all'avviso di Fermenich, torna nocevole alla buona riuscita del prodotto.

Si prendono 20 parti di solfato di potassa fatto per fusione, si riducono in polvere fina, si mescolano accuratamente con 6 parti di carbone di legno, finalmente polverizzato, e si pone la mescolanza in crogiuolo di Assia, fino ad empire i tre quarti della capacità. Si luta il crogiuolo, si scalda in forno a vento, e la materia si fonde. Ma l'aspetto di un metallo fuso, e raffreddato che sia è di color rosso e bruno, cristallizzata, deliquescente, consta di protosolfuro di potassio. Si sopraversa del acqua di pioggia nel rapporto di 2 a 7, si versa il solfuro in caldaia di ferro e si scalda a bollitura. Si filtra, si lascia raffreddare, si decanta dalla porzione cristallizzata, che è solfato di potassa non ridotto, si scalda di nuovo il liquido a bollitura e vi si aggiunge a poco a poco del solfo polverizzato finamente fino ad sua saturazione, la qual cosa si conosce dall'effervescenza e dall'apparire di bolle alla superficie. Il polisolfuro formatosi dev'essere versato in recipiente ben chiuso affine di impedire l'accesso dell'aria, da cui assorbirebbe l'ossigeno con rapidità.

Per venire alla fabbricazione del cinabro si avranno bottiglie di capacità convenienti, in cui si introdurranno 5 chilogr. di mercurio, 1 chilogr. di solfo e due chilogr. e un quarto di soluzione di solfuro di potassio, si scalderanno moderatamente e si collocheranno in una specie di rasso con rincon pieni di paglia e che si muovono a dondolio, collocando due bottiglie per cassa, e movendo e dando un moto di va e vieni per un'ora e mezza a due ore. Affinchè l'effetto sia certissimo, si faranno urtare le casse contro un cuscino di paglia. Le bottiglie si scaldano a poco a poco, e succede una reazione per cui il mercurio si unisce col solfo che fu sciolto nel solfuro di potassio, e la mescolanza prende un colore bruno verdo. Si continuerà ancora a dondolare facendo di tempo in tempo girare le bottiglie intorno a se stesse, e dopo tre ore e mezza il mercurio è tutto combinato. La mescolanza si ferma ha un colore bruno cupo e devesi così raffreddare con lentezza. Tutta l'operazione dura due ore all'incirca. Si trasportano le bottiglie in una stufa in cui la temperatura è mantenuta dai 45 ai 50° e vi si tengono per due o tre giorni, dibattendo la materia nelle bottiglie per quattro a cinque volte ogni giorno, la materia infrattanto si va colorando a poco a poco di rosso. La temperatura esercita una influenza manifesta nel tono del colore, se le bottiglie sono fredde quando si introducono nel dondolio, il rosso tendeva al chiaro, dimodochè si può avere un cinabro di un carmino chiaro tenendo le bottiglie, prima di sottoporle all'urto fra di loro, per un ora in una fredda nell'inverno, oppure in una tinozza piena d'acqua fredda nell'estate.

Affine poi di togliere il solfo eccedente dal cinabro già formato, si verseranno dei decilitri di acqua pura in ciascuna bottiglia, si dibatterà accuratamente, e si verserà la poltiglia sopra di un feltro. La lisciva passerà chiara immediatamente, si trasporterà il cinabro da un feltro in un vaso di terra e vi si aggiungerà della lisciva di soda caustica, la quale scioglierà il solfo in eccesso. Si decanterà poi

tarda la bocciuola lasciando che ugnecol si può possibile si laverà il cinabro più volte con acqua, si getterà sopra feltro e si ne rompirà la lavatura con replicate affusioni di acqua. È necessario che tanto il solfo quanto la bocciuola siano tolti colla maggior cura, poichè la resistenza del cinabro al fuoco e la stabilità del suo colore derivano dall'essere privo totalmente dell'uno e dell'altra.

Per lavare e la feltrazione occorrono almeno due o tre giorni, ed si porta a seccare tenendola nel feltro a calore molto blando, finchè forma una pasta che non manifesta più umidità quando si comprime col dito. In allora si depone in bacini di ferro, si trasporta di nuovo nella stufa, rimescolando di continuo con una spatola lunga un metro. La temperatura della stufa deve rimanere tra 60 e 62°. Talvolta il cinabro, per opera di una temperatura troppo elevata, apparisce di un colore non abbastanza chiaro, ma è un effetto privo di inconvenienti, poichè la demercurazione fatta a calore elevato gli trasfonde maggiore stabilità.

L'autore pretende che il prodotto descritto fornisca un prodotto a miglior prezzo dei precedenti.

Cinabro per via umida secondo il processo di Gauthier de Beauchard e di Mouret. — Si versano in una bottiglia di vetro, della capacità di un litro e mezzo all'incirca, 200 grammi di fiori di solfo, 400 centimetri cubi di solfidrato solforato di ammoniaca della densità di 1,024 e 1000 grammi di mercurio. Si tura immediatamente la bottiglia con sughero, il quale si ligga con spago per impedire che non ne fosse saltare dalla tensione che si svolge nell'interno. Si deve agitare la bottiglia per 3 ore all'incirca, poscia trasportarla in stufa ad un bagno, dove si terrà per tre o quattro giorni a temperatura di 50 a 60°. Trascorso il detto tempo, si stura la bottiglia, vi si versa dell'acqua calda, si agita per stemperare il magma formatosi, si lascia la bottiglia e si leva il cinabro con acqua calda finchè sia tolto tutto il solfidrato d'ammoniaca. Occorrerà una levigazione, col mezzo della quale le parti più grossolane del cinabro cadranno al fondo, mentre le parti più tenue saranno trasportate dall'acqua, che si decanta in altri vasi, dove a poco a poco si depositano al fondo. Si raccoglierà il cinabro così affinato, si porrà a sgocciolare, ed si seccherà.

Lenche consiglia di trattare il cinabro coll'acido nitrico, e gli autori osservarono che il prodotto ne acquista stabilità. Cessata l'azione dell'acido, il cinabro dovrà essere lavato dapprima con acqua calda, poscia con acqua fredda, finchè il lavacro non dia reazione acida, si farà sgocciolare e si porrà nella stufa. Il cinabro preparato col metodo descritto riesce di somma vivacità e più bello di tutti i campioni che si hanno dal commercio.

Cinabro per via umida, secondo il metodo di Fleck. — Si mescola una soluzione di solfocianuro di potassio e mercurio, e di cloromercurato di soda (ricavato dagli di mercurio e di soda) con una soluzione di iposolfito di soda. Qualora si operasse a caldo, e tenendo scarso l'iposolfito, si avrebbe un solfuro nero di mercurio, ma tenendo la temperatura bassa ed avendosi l'iposolfito in eccesso, accadrà la separazione del mercurio in forma di cinabro, reazione alla quale succede una posatura di solfuro nero, non appena il calore oltrepassi i sessanta centigradi.

CINABRO (FALSIFICAZIONI DEL) (*chim. anal.*). — Il cinabro commerciale, ridotto in quello stato di stemperamento nel quale è usato principalmente in pittura, suole essere *falsificato* col *minio*, coll'*ocra rossa di ferro*, col *mattone pesto*, col *sangue di drago*, col *realgar* e solfuro di arsenico, col *cromato di piombo basico*, e con materie scolorite, come *sale ammoniaco*, *talco*, *solfato di barite*, *cerusa*, *silicato d'allumina*.

Tra le varie sostanze qui nominate, il minio maggiore può essere trovato nel cinabro, per mezzo della sublimazione, dacchè vi fanno eccezione soltanto il realgar ed il sale ammoniaco, i quali sono volatilizzabili a temperatura sufficientemente elevata.

Per scoprire la frode, si comincia dal trattare una parte con acqua, siccome il cinabro è insolubile perfettamente, così, se l'acqua porta seco materie solubili, ciò significa che gli furono mescolate a fine doloso. Qualora vi fosse del sale ammoniaco, il liquido mista con potassa svilupperà ammoniaca, sensibile a la carta rossa ed all'olfatto, e che dovrebbe farsi col mezzo di una bacchettina intrisa di acido cloridrico un po' diluito e tenutavi al di sopra.

Altra parte del cinabro si digerisca con alcool, se vi ha sangue di drago si discioglie.

Altra parte si fa bollire con potassa, qualora vi fosse del realgar, verrebbe intaccato dall'alcali, e sciolto in istato di arsenito. Saturando in allora con acido cloridrico e poi operando con acido solfidrico, si otterrebbe un precipitato giallo di solfuro di arsenico. Inoltre coi reattivi dell'arsenico si potrebbe confermare la dannosa frode.

Scaldando altra porzione in cannonella di vetro, se vi hanno o minio, od ossido di ferro, o solfato di barite o cerusa, ecc., si resulterà che, il solo cinabro sublimandosi in tavole, lascierà nel fondo un residuo colorato o scolorito, a norma della natura della sostanza che gli fosse mescolata. Dal colore si argomenterà quale possa essere e con reagenti opportuni se ne potrà certificare con sicurezza maggiore.

CINABRO VERDE o VERDE DI PRUSSIA (*chim. tecn.*). — Si dà questo nome ad un verde che si usa talvolta nella pittura ad olio, e si compone di una mescolanza di azzurro di Prussia e di cromato di piombo precipitati di recente ed umidi ancora. Si

lava la materia per via di decantazione, si raccoglie su feltro, si pone a seccare entro stufa a blando calore.

Elsner, per ottenere un prodotto di perfetta omogeneità, procedette con mescolare, da un lato, del prussiato giallo di potassa e del cromato della stessa base, dall'altro, soluzioni di acetato neutro di piombo e di acetato di ferro; mescolando i due liquidi, ne ebbe il cinabro verde, di tono vario, cioè più inchinevole all'azzurro od al giallo, conforme si attenne, nelle proporzioni del prussiato e del cromato di potassa, o verso il primo, o verso il secondo.

Vogel modificò questo processo per escluder l'uso dell'acetato di ferro, che non sempre è fornito dal commercio in stato conveniente. Fece sciogliere l'azzurro di Prussia nell'acido oxalico, e nella minora quantità possibile (vedi in questo volume a pagina 390), e vi aggiunse del cromato di potassa (sicchè il liquido apparisse di un verde cupo ed intenso, e poscia vi sopraversò dell'acetato neutro di piombo la soluzione. Ne ottenne un bellissimo precipitato verde, che cuocì con acqua chiara, fece seccare sul feltro, e polverizzò finissimamente.

È un colore che copre ottimamente, come farebbe il verde di zinco, l'oxro e il verde di Prussia, ma ha il difetto di non resistere alla luce e neppure alle esalazioni solforiche.

Vogel, considerando che l'imbrunire del cinabro verde deriva dal sale di piombo contenutovi, pensò di valersi, in cambio dell'acetato di detto metallo, o del cloruro di bario, o del nitrato di bismuto. Ne resultarono dei verdi non meno cospicui di quelli a base piombica, e più stabili; quelli tuttavia col nitrato di bismuto tornano di prezzo soverchio.

La reazione difficilmente procede con regolarità, parecchi sali la rendono più oscura, come quelli di barita e di zinco; mentre altri vi si oppongono o conducono al solfuro nero, come quelli di calce, stronziana e magnesia.

Valendosi per sussidio di un sale di barita, si opererà sciogliendo nell'acqua quattro equivalenti d'iposolfito di soda e quattro equivalenti di cloruro di bario, e vi si farà cadere a goccie una soluzione acquosa di un equivalente di bicloruro di mercurio, digerendo la approssimativamente a 50° c. Il mercurio precipiterà in forma di cinabro, trovando seco in mescolanza del solfato di barita, per cui il colore rimane meno vivace di quello che dovrebbe possedere. Lasciando giovare, in cambio del cloruro di bario, che si mano quantità equivalenti di solfato di zinco, poichè non formano precipitato insolubile misto col cinabro, e poichè la formazione cammina più regolare. Si manterranno i liquidi in digestione per 60 ore, a temperatura di 40 a 45° c., e si avrà per ogni litro di liquido 1 ½ di equivalente dei materiali. Si conoscerà che s'ingenera il cinabro da ciò, che il liquido comincierà ad intorbidare, diverrà giallognolo, indi rosso di mattone e poi violaceo, e il composto si deporrà in cristalli microscopici.

Nella reazione piglia nascimento dell'acido tritionico.

CINABRO (sin. *Mercurio solforato*) (chim. min.). — È il principalissimo minerale di mercurio. Cristallizza nel sistema esagonale; nei suoi cristalli, raramente voluminosi e ben definiti, prevalgono le forme romboedriche e le facce del prisma, con sfaldature parallele a queste ultime. Ha un magnifico color rosso cocciniglia, quando è puro, e venendo splendido vermiglio ridotto in polvere finissima. Inquinato da sostanze estranee, bituminose, argillose o calcari, assume colorazioni brune e diviene opaco. Ha lucentezza adamantina, doppia rifrazione con polarizzazione giratoria. In tubo chiuso si sublima col riscaldamento, nel tubo aperto svolgesi acido solforoso, mentre sulle pareti fredde si condensano delle goccioline di mercurio. Il minerale puro si volatilizza completamente al cannello. I principali giacimenti del cinabro in Europa sono: Almaden nella Mancia in Ispagna, ove sono enormi depositi, coltivati da secoli e tuttora grandemente produttivi; Due Ponti in Baviera, Idria in Carniola, Schemnitz e Kremnitz in Ungheria, Clausthal nell'Hartz. Nelle località di Castellazzara, Selvena, Jano, Ripa, Levigliani, ecc. in Toscana si produsse pure, in addietro, del mercurio, trovandovisi discreti giacimenti cinabriferi. Nel nuovo Continente la California (Valle Clara, ecc.), il Messico (Sant'Onofrio), il Perù (Guancavelica), il Chilì (Gualdinga) ecc. possedono ricche miniere di mercurio solforato, così in Asia, gli Urali, il Thibet, l'Altai, la Cina, il Giappone, così in Africa nell'Algeria, ed in Australia.

I *Minerale di Neuenchâtel*, analisi di Klaproth, II *Minerale del Giappone*, analisi dello stesso, III *Minerale di Westfalia*, analisi di Schnabel, IV *Minerale di California* analisi di Beaker, V *Minerale d'Idria* (epatico, con idralina), analisi di Klaproth.

	I	II.	III	IV	V.
S	14,25	14,75	13,67	11,38	13,75
Hg	85,00	84,50	86,79	69,36	81,80
FeO	—	—	—	1,23	0,20
CaO	—	—	—	1,40	CaO), 0,02
MgO	—	—	—	0,49	—
Al^2O^3	—	—	—	0,61	0,35
SiO^2	—		—	14,30	0,65
C	—	—	—	—	3,30
	99,25	99,25	100,46	98,77	100,27

Chiamasi, ad Idria, *Leberez* il minerale di cinabro impuro e bituminoso, *Corallinerz* la varietà

pure bitumosiera, ma sparsa di cristalletti lamellosi, lucenti, nei quali il cinabro è più condensato e più puro.

CINALINA, CINALINA (chim. gen.) — Materia colorante gialla, derivante dalla resanina, e di cui si trattò, rispetto alle sue qualità coloranti ed applicazioni industriali, in questo dº vol. a pag. 45.

Vogel, facendo reagire l'acido nitroso sopra una soluzione alcoolica di fucsina e cloridrato di resanilina, vide che si colorava prima di viola poi di azzurro, poscia di verde e in ultimo di giallo resinoso. Se la soluzione è concentrata, una parte di resanilina si depone e forniscono una materia resinosa, di scretamente solubile nell'acqua, colorandola di giallo, se separa tale pastura dal liquido, questo si evapora a b. m., e se ne raccoglie una materia pastosa e rossa, che si solidifica nel raffreddare, è facilmente riducibile in polvere, la quale ha il colore del cinabro, ed è la cinalina.

L'analisi della cinalina condusse alla formola $C^{36}H^{19}Az^{3}O^{4}$, d'onde se ne desume la genesi dalla resanilina.

$$C^{36}H^{19}Az^{3}O - H^{2}O + 2Az^{2}O^{3} = C^{36}H^{19}Az^{5}O^{5} + 2Az$$

resanilina

Lo spregionamento dell'azoto libero se proporzione notevole fu notato da Vogel durante l'azione dell'acido nitroso.

La cinalina sembra formarsi meglio dalla soluzione alcoolica della resanilina, che non dall'acqua e dall'acetica, ma non furono fatte indagini di sufficiente approfondimento in proposito.

La cinalina è fusibile a 100°, a più calore spande fumi gialli molto intensi, indi si infiamma subitamente con lieve detonazione e rendono notevole di carbone. È insolubile nell'acqua fredda, pochissimo e in guisa nulla bollente, meglio nell'alcole e meglio ancora nell'etere, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio, negli acidi e negli alcali concentrati. In atmosfera d'ammoniaca diviene d'un bel rosso, ma ripiglia il giallo in contatto d'un acido. Gli acidi la precipitano in fiocchi leggeri dalle soluzioni alcaline. Resiste ai corpi riduttori ed agli ossidanti debolì, ma si altera cogli ossidanti potenti. In complesso ha i caratteri d'un acido piuttosto che di una base.

CINARINA (chim. gen.). — Principio immediato del *cynara scholymus* (1) o carciofo, non ottenuto, per quanto sappiamo in istato puro, e che costituirebbe per la massima parte l'estratto idroalcoolico della pianta. Per l'aspetto, il sapore e la frattura vetrosa il detto estratto somiglia all'aloe, e la cinarina sarebbe paragonabile colla aloetina.

CINCHA (nome tu) chim. gen. — È uno dei costituenti della corteccia di china, che si separerà dall'acido chinotannico per via di ossidazione all'aria. Allorchè si vuole estrarlo dalla corteccia, questa si fa bollire con acqua, indi si tratta con ammoniaca diluita, e nel liquido ammoniacale si versa dell'acido cloridrico, il quale ne fa precipitare dei fiocchi di un colore rosso bruno, che contiene di rosso cincotino e di acido chinovico. Si raccoglie il precipitato e si lava, indi si fa bollire con latte di calce, per tal modo l'acido chinovico si scioglie e il rosso cincotino rimane indisciolto in combinazione colla calce. Si raccoglie su feltro, si lava con acqua, si tratta con acido cloridrico che porta via la calce, si ridisciolga nell'ammoniaca diluita, si riprecipita col mezzo dell'acido cloridrico, e dopo averlo lavato si fa sciogliere nell'alcole, evaporando in ultimo a bagno maria il liquido alcoolico filtrato.

Il rosso cincotino rimane dall'evaporazione in forma di una materia amorfa splendente, di un color rosso bruno ed anche di cioccolata, quando è in polvere, quasi nero quando è in massa. È insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcole, nell'etere, negli alcali e nell'acido acetico concentrato, colorandoli di rosso-bruno. Non è alterata dagli acidi diluiti e non produce una tinta speciale coi sali di sesquiossido di ferro. In soluzione alcoolica è precipitata interamente dall'acetato di piombo. Sottoposto a distillazione secca svolge dapprima un fumo raro ed abbondante, indi un olio empireumatico dell'acido piroglutico ed una sostanza di colore rosso-carminio, volatile, di odore aromatico, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole, nell'etere e negli alcali.

Fu analizzato da Schwartz e da Bouchardat, il primo gli attribuì la formola $C^{40}H^{20}O^{10}$, ed il secondo la formola $C^{40}H^{20}O^{8}$, ma non sappiamo quale delle due si debba tenere per vera, ignorando chi di essi lo ottenesse in istato puro. La stessa può replicarsi della formola datane dal Hlasiwetz, $C^{40}H^{20}O^{9}$.

Schwartz lo estrasse dalla china gialla reale, Hlasiwetz dalla china falsa (*cinchona nova*), Bouchardat dalla corteccia della *cinchona lancifolia* da cui, stando a Reichel, se ne ricaverebbe da 1 a 2,5 per 100. Le altre cortecce di china vanno che ne forniscono in copia maggiore.

CINCONETINA (chim. gen.) — Marchand avendo fatto disciogliere della cincotina nell'acido solforico, e poscia avendogli aggiunto dell'ossido puro, come del perossido di piombo, e dopo ciò, avendo scaldato, ne ottenne una materia di color rosso, alla quale diede il nome di cinconetina, ma che non fu peranco bene studiata. Essa non è da confondere colla cincotenina, che fu scoperta da Caventou e Walm, prodotta pure dall'ossidazione della cincotina, e sulla quale vedi CINCOTENINA.

La cinconetina può considerarsi come materia colorante, ed a quest'uopo meriterebbe che fosse

(1) Correggasi il *cynara scholymus*, quale erroneamente fu stampato nel vol. III, pag. 888.

fatte indagini ad svelarne la natura e la quantità che se ne ottiene, dacchè si ebbe a riconoscere come gli alcaloidi naturali, sia per effetto immediato degli ossidanti o di altri agenti possono fornire prodotti colorati applicabili alla tintura, sia per opera di certi scomponenti danno origine ad alcaloidi derivati, da cui si ha mezzo d'ingenerare sostanze colorate. Già notammo in quest'Opera (vol. 4° p. 600) come tra la potassa e la cinconina s'ingenerì la chinolina, d'onde poi la cianina, prodotto di bellissimo colore, basterebbe forse spingere e moltiplicare le esperienze per ritrarne altre sostanze di possibile anzi probabile applicazione nelle industrie.

CINCONIGINA (*chim. gen.*) — Alcaloide isomerico colla cinconina, che non si conosce come prodotto naturale, e che s'ingenera dall'azione del calore sulla cinconina e sulla cincomicina. Fu scoperta ed esaminata da Pasteur.

Per prepararla si prende del solfato di cinconina, gli si aggiunge un poco di acqua e di acido solforico, si fa fondere a calore moderato, e quando l'acqua fu espulsa, si scalda per 3 a 4 ore a temperatura di 120 a 130°. Il sale rimane fuso e colorato di rosso da una tenue quantità di materia rossa formatasi nella reazione, e il sale di cinconina è già trasformato in sale di cinconicina.

Sembra che la trasformazione molecolare si compia per lo stato resinoso che assume il solfato di cinconina durante l'azione del calore.

Dal solfato, col mezzo della soda, si precipita l'alcaloide, che ha l'aspetto di una resina liquida. È quasi insolubile nell'acqua. Si scioglie copiosamente nell'alcole, si unisce che di 84 centesimali, possiede sapore amarissimo, scaccia l'ammoniaca dalle combinazioni saline a temperatura ordinaria, si combina coll'acido carbonico, devia a diritta il piano della luce polarizzata, ma il suo potere rotatorio è debole. Agisce come febbrifugo.

Differisce dalla cinconidina per l'azione che manifesta sulla luce polarizzata e perchè non cristallizza, dalla cinconina perchè non cristallizza, pel sapore assai più amaro, e per la solubilità maggiore nell'alcole.

Pasteur suppose che la cincomicina sia prodotta da ciò, che la cinconina consti dell'associazione di due gruppi molecolari isomerici, uno dei quali di forte potere rotatorio e l'altro di poter debole, ambedue a diritta; il calore convertirebbe il gruppo più attivo in un gruppo inattivo, di modo che la cincomicina sarebbe cinconina, in cui il costituente molto attivo avrebbe perduto tutta la sua efficacia di polarizzare la luce.

CINCONICO (CARBOSSI-) ACIDO (*chim. gen.*) — Prodotto di ossidazione della cinconina (*vedi* Cinconina [nuovo-]), ed ha per formula $C^{20}H^{22}Az^2O^4$. Si forma per l'azione del permanganato di potassa sulla cinconina, e principalmente in quel punto in cui si osserva uno sviluppo gagliardo di anidride carbonica. Se ne ottiene una piccola quantità.

Cristallizza in prismi aciculari, duri e splendenti. È solubile discretamente nell'acqua e meglio a caldo; solubile per 1,8 p. in 100 p. di alcole concentrato ed a freddo, e per 3 p. e un po più se l'alcole è bollente. Si discioglie pure negli acidi cloridrico, solforico ed altri. È bibasico, e si combina cogli alcali e la baryta, ingenerando sali sensibilmente e di cristallizzazione difficile.

Il *sale baritico* ha per formula $C^{20}H^{20}\overset{\cdot\cdot}{Ba}Az^2O^4$, il *sale ramico*, $C^{20}H^{20}\overset{\cdot\cdot}{Cu}Az^2O^4$, è un precipitato a verde pallido, che presto diviene cristallino e di un azzurro cupo, *sale d'argento*, $C^{20}H^{20}Ag^2Az^2O^4$, è un precipitato cristallino, stabilissimo.

Si comporta anche come una base, e perciò si discioglie negli acidi. Dalla soluzione cloridrica può aversi un *cloroplatinato*, cristallizzato in larghe lamine, di un giallo d'arancio, poco solubile nell'acqua fredda. Per tale qualità si approssima agli acidi ammidati.

CINCONIDINA (*chim. gen.*) — Alcaloide isomero colla cinconina, la cui formola è $C^{20}H^{24}Az^2O$, e che fu ottenuta da Pasteur, estraendola dalla chinina del commercio, allorquando sottoponendola ad esame ebbe a scoprire come non fosse una sostanza sola, ma un misto di due alcaloidi diversi, uno dei quali la chinina isomera con chinina, e l'altro la cinconidina.

Winkler la scoperse nella corteccia della china di Maracaibo ed in altre cortecce, somiglianti a quella della china fluviatile, e fu pure ricavata da una china detta di Bogota, in cui si riscontrò anche la chinina in tenue quantità.

Per prepararla si trattano le cortecce che la contengono secondo il processo indicato per l'estrazione della chinina, salvochè, volendola pura, è necessario di farla cristallizzare più volte nell'alcole di 90 centesimali, finchè la soluzione lasciata all'evaporazione spontanea, non deponga più materia resinosa. L'alcole, da cui si separò detta materia, la fornisce in cristalli che devono essere polverizzati e dibattuti con etere replicatamente, finchè, assaggiandoli con acqua di cloro ed ammoniaca, non si colorino di verde. In allora la cinconidina non contiene più nè chinidina nè chinina, si fa ridisciogliere nell'alcole, d'onde cristallizza.

Si può anche separarla dalla chinina sciogliendola nell'acido solforico diluito, in modo che per un grammo dell'alcaloide si aggiungano 15 goccie di acido, 24 di acqua, 20 di etere e 30 di ammoniaca: la chinina rimane sciolta nell'etere e la maggior parte della cinconidina apparisce indisciolta.

La cinconidina cristallizza in prismi romboidri di 94°, duri, con splendore vitreo e faccette fortemente

striate, le strie si veggono quando sulle faccie della troncatura degli spigoli ottusi del prisma e la elevatura dei cristalli si fa a seconda di tali faccette. La zona del prisma è modificata da due facce splendenti e inclinate per un angolo di 114° 30' e rispondenti agli spigoli acuti. Non contengono acqua di cristallizzazione, e quando si vogliono polverizzare divengono elettrici per lo sfregamento.

La cinconidina è incolora, inodora, di sapore amaro, meno però che la chinina, è fusibile verso 175° centigradi in un liquido già leggiero che raggiunge di nuovo la forma cristallina nel raffreddarsi; a temperatura più elevata arde di fiamma fuligginosa, spandendo un odore somigliante a quello delle mandorle amare, con residuo di molto carbone.

È poco solubile nell'acqua, poichè per una parte ne ha d'uopo di 2180 a temperatura di 17° e di 1850 a temperatura di 100°. Si scioglie poi facilmente nell'alcole, poichè vi bastano 12 parti di alcole di 83,5 centesimali a 17°. L'etere la scioglie tenacemente, poichè per 100 parti non contiene che 0,7 dell'alcaloide.

Una soluzione di cinconidina fatta nell'alcole assoluto a temperatura di 130° devia il piano di polarizzazione della luce a sinistra $\alpha_{j} = -141,61°$.

Allorquando si distilla colla potassa e un poco di acqua, svolge una sostanza oleosa e gialla che possiede i caratteri della chinoleina. Ridotta in polvere fina e stemperata nell'acqua di cloro, vi si discioglie senza manifesta alterazione, e non si colora di verde allorchè vi si aggiunge dell'ammoniaca.

La cinconidina commerciale non è quasi mai pura e suole contenere della chinidina. Per riconoscerne la purezza si esporrà ad una corrente di aria calda l'alcaloide cristallizzato di recente, se vi ha chinidina in mescolanza si vedranno dei cristalli a sfere ed acquistare un bianco di latte, mentre quelli di cinconidina rimarranno trasparenti. Si può anche esplorare la soluzione di cinconidina con acqua di cloro ed ammoniaca, se vi ha chinidina, si produrrà la colorazione verde accennata anche in addietro.

La cinconidina si trasforma in cinconicina per per l'azione protratta di un dato grado di calore.

Sali di cinconidina. — Sono cristallizzabili, solubili nell'acqua più che i corrispondenti di chinina, solubili nell'alcole e quasi insolubili nell'etere. In soluzione acquosa, quando sono trattati cogli alcali caustici, coi carbonati o bicarbonati alcalini formano un precipitato bianco e polverulento, insolubile in un eccesso del reagente e che si conferma a poco a poco in grossi cristalli. Col fosfato di soda col bicloruro di mercurio e col nitrato d'argento danno dei precipitati bianchi. Danno un precipitato giallo chiaro col cloruro d'oro, giallo d'arancio col cloruro di platino, bruno col cloruro di palladio, bianco col solfocianato di ammoniaca, di un giallo sporco col tannino.

Cloridrato neutro di cinconidina,

$$C^{20}H^{24}A_2^{II}O\ HCl$$

Si prepara saturando la cinconidina coll'acido cloridrico finchè la soluzione sia neutra ai reattivi.

Cristallizza in grossi prismi romboedali che seccati a 100° rimangono acidi, solubili per una parte di essi in 27 di acqua a 17° c., solubili nell'alcole e poco nell'etere.

Cloridrato acido di cinconidina,

$$C^{20}H^{24}A_2^{II}O\ 2HCl + H^2O$$

Si prepara col cloridrato neutro a cui si aggiunge una quantità di acido cloridrico uguale a quella che già contiene. È in grossi cristalli solubilissimi nell'acqua e nell'alcole, e che tenuti sotto campana con acido solforico, finchè siano seccati, e poi scaldandoli a 100° perdono 4,5 per 100 di acqua, cioè una molecola.

Cloromercurato di cinconidina,

$$C^{20}H^{24}A_2^{II}O,2HCl,HgCl^2$$

Si prepara mescolando a caldo una soluzione alcoolica od acida di cloridrato di cinconidina con una soluzione, pure alcoolica, di bicloruro di mercurio. Cristallizza in pagliette perlacee e splendenti che sono pochissimo solubili nell'acqua.

Cloroplatinato di cinconidina,

$$(C^{20}H^{24}A_2^{II}O,HCl)^2,PtCl^4$$

È un precipitato di colore giallo d'arancio, che seccato a 110° e poi calcinato fornì da 27,05 a 27,17 per 100 di platino.

Fluoridrato di cinconidina. — Cristallizza in aghetti delicati ed è solubilissimo nell'acqua.

Solfato neutro di cinconidina, $2(C^{20}H^{24}A_2^{II}O),H^2SO^4$. — È in forma del sale seccato a 100°. Si prepara saturando la cinconidina coll'acido solforico e cristallizza in aghetti setacei uniti a stelle, neutri ai reattivi colorati, solubilissimi nell'alcole, meno nell'acqua, e quasi nulla nell'etere. Una parte del solfato ha d'uopo di 130 di acqua a temperatura di 17° per disciogliersi e soltanto di 16 di acqua a 100°. A temperatura ordinaria si scioglie in 7 parti di alcole di 90° centesimali, ed in 30 a 32 parti di alcole assoluto.

Bisolfato di cinconidina. — Si prepara aggiungendo al solfato neutro una quantità di acido solforico uguale a quella già contenutavi, indi si pone a evaporare nel vuoto fino a consistenza sciropposa. Cristallizza in aghetti splendenti coll'aspetto dell'amianto.

Iposolfito di cinconidina. — Si forma per doppia decomposizione tra le soluzioni calde d'iposolfito di soda e di solfato di cinconidina.

Per raffreddamento l'iposolfito di cinconidina cristallizza per primo, non essendo molto solubile nell'acqua. È in lunghi aghi di forma abbastanza, di solubilità discreta nell'alcole.

Nitrato di cinconidina. — Si ottiene in croste

mammellonari, di aspetto smaltino, solubilissimo nell'acqua.

Clorato di cinconidina — Si prepara per doppia decomposizione con una soluzione di clorato di potassa ed altra di solfato neutro di cinconidina. Sciogliendolo nell'alcole, ne cristallizza in lunghi prismi di splendore setaceo, si fonde a blando calore, ed a temperatura più elevata scoppia con esplosione gagliarda.

Acetato di cinconidina. — Cristallizza in lunghi aghi setacei, assai poco solubili nell'acqua fredda, e può aversi per doppia decomposizione. Valendolo essiccare perde una parte dell'acido.

Butirrato di cinconidina. — Cristallizza in mammellioni bianchi, opachi, solubilissimi nell'acqua.

Citrato di cinconidina. — Sale in aghetti poco splendenti. Si prepara direttamente tra la cinconidina e l'acido nitrico.

Formiato di cinconidina. — Cristallizza in aghi setacei, discretamente solubili nell'acqua.

Ippurato di cinconidina. — È in cristalli di forma somigliante alle foglie di felci, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole.

Ossalato di cinconidina. — Cristallizza in lunghi aghi setacei, pochissimo solubili nell'acqua, e si prepara versando una soluzione alcoolica di cinconidina in altra, pure alcoolica, di acido ossalico. Si deposita per raffreddamento. Per evaporazione spontanea delle acque madri si hanno altri cristalli, di forma mammellonare, di un bianco sporco, aspetto più solubili nell'acqua che non sia l'ossalato in aghetti.

Chinato di cinconidina. — È in aghetti setacei, solubilissimi nell'acqua e nell'alcole.

Tartrato neutro di cinconidina. È in belli e lunghi aghi, di splendore vitreo.

Tartrato acido di cinconidina. — È in piccoli aghetti perlacei, poco solubili nell'acqua.

Valerianato di cinconidina. — Si mostra nell'apparenza di scaglie mammellonari, che esalano l'odore dell'acido valerianico.

CINCONIDINA (DERIVATI ALCOLICI DELLA) (*chim. gen.*) — Allorquando si fa agire l'iodure di metile sulla cinconidina, succede reazione, con che si rigenera l'*idriodrato di metilcinconidina*, il quale cristallizza dall'acqua bollente in aghetti scolorati e splendenti.

Considerandolo secondo la formula

$$C^{18}H^{21}N(CH^3)Az^2O,HI$$

avrebbe dovuto fornire all'analisi, conforme al calcolo: C 56,10; H 6,00; O 28,00; ma Stahlschmidt non ottenne in effetto che C 53,87; H 5,92; O 29,84, numeri i quali risponderebbero alla formula

$$C^{18}H^{20}(CH^3)Az^2O\ HI,$$

essa parrebbe che la cinconidina reagendo coll'iodure di metile avesse perduto (oltre lo scambio di H per CH^3) 2 atomi di carbonio e 2 d'idrogeno.

Idrato di metilcinconidina. — Allorquando si pone l'ossido di argento ad interagire il composto precedente, se ne ha a prodotto una base organica, somigliante per le qualità all'idrato di metilcinconina, e che si crede l'idrato di metilcinconidina. Non fu esaminata a profondo, nè se ne conosce l'analisi.

CINCONIDINA (IODO) (*chim. gen.*). — Si conosce il solfato di questa base, che si prepara coll'iodio, l'acido solforico e la cinconidina, come si fa pel solfato corrispondente di iodochinina (vedi pag. 271), e cui somiglia per l'aspetto e per le proprietà ottiche.

Si conoscono altri due solfati di iodocinconidina, uno giallo e l'altro di un verde olivo, ma che non hanno peculiare importanza (Herapath).

CINCONINA ($C^{20}H^{24}Az^2O$) (*chim. gen.*) — Alcaloide che si riscontra insieme colla chinina in molte specie della corteccia di china, ma che abbonda specialmente nella cinchona *Huanuco*, nella *Humaldsi*, nella *calisaya* e nella *flava fibrosa*.

Gomez di Lisbona estrasse primamente nel 1811 una materia amara e cristallizzata dall'estratto alcoolico della china grigia, avendolo più volte finchè il lavacro apparisse scolorito, evaporando a secco i lavacri e ripigliando il nuovo estratto con acqua resa alcalina dalla potassa. Gli rimase un residuo, formato di cinconina, in mescolanza con materie grasse, al quale diede nome di *cinconeno*.

Pelletier e Caventou nel 1821 furono i primi chimici che ottennero la cinconina in istato puro e ne dimostrarono la natura alcaloidea.

Per prepararla si prende della china, di tale qualità da contenere di preferenza la cinconina, si riduce in polvere grossolana e si fa bollire per un ora circa con 8 o 10 parti in peso di acqua acidulata al decimo di acido solforico, o meglio al 4° di acido cloridrico; si filtra la decozione per istamigna, e si ripete l'operazione altre due volte sul residuo, con acqua meno inacidita. Dopochè le decozioni sono raffreddate, vi si aggiunge del latte di calce in lieve eccedenza ed a piccole porzioni per volta, con che gli alcaloidi precipitano colla materia colorante, si mette a sgocciolare il precipitato, si sottopone a pressione graduata, si secca, si macera con alcole di 85 a 90 centesimali, in recipiente chiuso scaldato a bagno maria, si separa la soluzione alcoolica, la quale nel raffreddamento può fornire la cinconina cristallizzata, se la corteccia ne era ricca e l'alcole in proporzione non soverchia.

Il liquido alcoolico, decantato dalla posatura cristallina e distillato a metà o a due terzi, può fornire nuova cinconina cristallizzata, e l'acqua madre risultante contiene della chinina.

Allorchè si opera su cortecce ricche di chinina e scarse di cinconina, in allora si modifica alquanto il processo, rispetto all'alcole che dev'essere di forza minore, e la separazione dei due alcaloidi si fa tra-

formandosi un solfito, per questo particolare, vedi CINCONINA.

La cinconina, quando è pura, è una materia incolora, cristallina, di reazione alcalina, di un sapore amaro speciale, astringente e persistente. Allorchè si deposita per evaporazione lenta apparisce in aghetti dificili, ed in prismi quadrilateri non confrontati se qua di cristallizzazione, è pochissimo solubile nell'acqua, perchè per una parte si scioglie in 2810 parti a 10° c. ed in 2000 parti a 100° c. È meno solubile nell'alcole che non la chinina e si scioglie tanto meglio quanto più l'alcole è concentrato e caldo: a 10° c. se ne scioglie una parte per 140 di alcole di 85 centes., ma se l'alcole è più concentrato, si può sciogliere 1 su per 50 in 100, conforme a ciò che accenna il Duflos. Tanto la dice insolubile nell'etere, ma qualche parte si scioglie, perchè a 20° c. 371 parti del liquido possono sciogliere una parte dell'alcaloide. Il cloroformio, gli olii volatili e fissi la sciolgono in buone quantità. L'ammoniaca liquida la scioglie pure sensibilmente.

Le soluzioni di cinconina posseggono la reazione alcalina, e manifestano un potere rotatorio gagliardo devianto a destra il piano di polarizzazione della luce. Una soluzione nell'alcole inacidito con acido cloridrico dà un $\alpha_D = +190°$ 80; gli acidi fanno diminuire tale potere per un certo tempo.

Scaldando a circa 175° si fonde e nel raffreddare si raggrappa in massa cristallina, elevando la temperatura si subl. ma in parte si resta un odore aromatico. Scaldandola entro corrente di gas ammoniaco, o di idrogeno solforato o solfuroso, e poi raffreddare cristallizza in prismi splendenti, che talvolta raggiungono la lunghezza di 0m,027 e 0m,030.

Sciolta nell'acido solforico a cui si aggiunge del perossido di piombo o manganese, dà nascimento ad una materia rossa, la quale fu poco studiata e che fu detta cincomerina.

Trattata con perossido di manganese e l'acido solforico, con acido nitrico, col permanganato di potassa, coll'ozono, dà origine ad alcuni prodotti, di cui non si conosce bene la natura.

Quando sia mescolata con cloruro di potassio in pezzetti e si scaldi cautamente, soggiace a sostituzione, con sviluppo d'idrogeno, d'ammoniaca, di chinolina e di altre basi nuove a quelle del catrame.

Reagisce vivacemente col cloro e col bromo, formando nuovi alcaloidi, in cui parte dell'idrogeno è sostituito in quantità equivalenti dai reagenti; coll'iodio si combina direttamente, senza che ne nascano prodotti sostituenti.

Mescolata con ammoniaca e l'acqua di cloro, non manifesta quella colorazione verde che si ingenera cinconina e la chinina in modo somigliante.

Stemperata nell'acqua, vi discioglie per opera dell'anidride carbonica, ma quando si voglia far deporre per evaporazione il carbonato formatosi, la sola cinconina si deposita. Così pure allorchè si versa un carbonato alcalino in un sale di cinconina, questa si depone libera e non in condizione di carbonato.

Sciolta in acido acetico con acido tartarico libero, forma un precipitato con carbonati alcalini, proprietà per cui si distingue dalla chinina, la quale non dà precipitato.

La sua composizione elementare fu sottoposta ad esame da varii chimici, e si ebbe ad osservare qualche divergenza tra i risultati ottenuti, di modo che, secondo il Liebig la sua formola sarebbe $C^{40}H^{12}Az^2O$; secondo il Laurent $C^{40}H^{12}Az^2O$; secondo il Regnault $C^{40}H^{12}Az^2O$, formola che fu ricevuta dai chimici e da cui apparisce come sia differenza della chinina che per un atomo di meno di ossigeno.

Hinterwetz volendo investigare il modo la divergenza delle opinioni, suppose che si abbiano diverse cinconine ed ammise due sostanze cristallizzabili, una delle quali avente la formola data da Laurent e l'altra rappresentata da $C^{40}H^{12}Az^2O$, a cui impose il nome di cinconina, ma per accertarsi le conclusioni occorrerebbero nuove indagini.

La cinconina possiede qualità febbrifughe meno efficaci di quelle della chinina, ed insieme sembra che capichi nella economia animale un azione non propria, sicchè adoperandola si ne risentirebbero di più gli accidenti nervosi.

Sottoponendola ad alcuni reagenti, dà origine a materie resinose, scaldata col sublimato corrosivo forma una materia di un rosso violaceo, di lento sublimabile, scaldata coll'acido tartarico svolge dei vapori giallo dapprima, poi violacei, con un residuo bruno che si scioglie nell'alcole inacidito con acido acetico e lo colora di rosso. Scaldata cogli acidi nitrico e solforico, col bordura di mercurio, col cloruro di carbonio, coll'iodure d'amile, ingenera pure materie che colorano di rosso, e da cui l'industria cercò di ricavare utile partito.

Sali di cinconina. — La cinconina si scioglie facilmente negli acidi e produce dei sali, che per lo più sono cristallizzabili, di sapore amaro e somiglianti a quelli di chinina, tranne che sono più solubili nell'acqua e nell'alcole. Taluno di essi, come il citrato neutro e l'acetato, sono decomponibili dall'acqua calda, con separazione di alcaloide e formazione di sale acido, l'acetato incomincia già a decomporsi da 30 e 40° c.

Solfato neutro di cinconina $2C^{40}H^{12}Az^2O,H^2SO^4 + 2H^2O$. — Si prepara saturando esattamente la cinconina coll'acido solforico diluito. Cristallizza in prismi romboidi di 83 a 97°, brevi, terminati da una troncatura od a rombo, talvolta alla loro cima si vede una terza faccia triangolare in posto di uno degli angoli ottusi del prisma, talvolta sono emitropici. Duri e trasparenti, posseggono una splendore vitreo, non si alterano all'aria, cominciano a

fondersi a 100° e perdono l'acqua di cristallizzazione fra 100 e 120°, qualora siano scaldati a più alto grado la fusione è compiuta, si scompongono e formano una bella materia rossa. Tenendoli a 100° divengono fosforescenti come quelli del solfato di chinina. Si sciolgono in 54 parti di acqua a temperatura ordinaria, in 6,8 di alcole di 85 centesimali, ed in 11,5 di alcole assoluto, sono insolubili nell'etere. In soluzione la corrente elettrica li decompone lentamente.

Allorquando sono inumiditi con un poco di acqua e di acido solforico e si scaldano per 3 o 4 ore tra 120 e 130°, si trasformano in solfato di cinconina ingenerandosi poco o nulla della materia rossa.

Si può ottenere eziandio il solfato di cinconina collo svaporare le acque madri risultanti dalla preparazione del solfato di chinina.

Solfato acido di cinconina, $C^{20}H^{22}Az^2O,H^2SO^4 + 2H^2O$. — Si prepara sciogliendo il sciolto precedente nell'acido solforico in lieve eccesso e svaporando la soluzione ottenuta. Le sue cristallizza in ottaedri romboidali in cui alcuni spigoli sono sostituiti da facette. Si possono sfaldare con facilità perpendicolarmente al loro asse maggiore, e se ne hanno lamonette ben definite e splendenti. Tenendoli a temperatura ordinaria non mostrano di alterarsi, ma, scaldandoli appena, cominciano a sfiorire, e crescendo il calore perdono 14,1 73 per 100 di acqua, ossia i tre atomi che ne costituiscono. Il solfato neutro di cinconina è solubile per 100 parti di esso in 45 parti di acqua a 14° c. in 90 parti di alcole di 85 centesimali, ed in 100 parti di alcole assoluto, è insolubile nell'etere.

Ipposolfato di cinconina. — È solubile e cristallizzabile e somiglia al sale corrispondente di chinina.

Ipposolfito di cinconina, $2(C^{20}H^{22}Az^2O)H^2SO^3 + 2H^2O$. — Si forma mescolando una soluzione di ipposolfito di soda con altra di cloridrato di cinconina e si depone in aghetti solubili in 157 parti di acqua a 6° c.

Nitrato di cinconina, $C^{20}H^{22}Az^2O,HAzO^3 + H^2O$. — Si ottiene colla sciogliere la cinconina nell'acido nitrico diluito. Cristallizza in prismi rettangolari obliqui, solubili nell'acqua, e la soluzione è destrogira $(\alpha)_D = +172°,48$.

Allorquando si svapora con rapidità la soluzione di questo sale, una parte se ne separa in globetti oleosi, i quali se stanno sotto il liquido, si convertono, a termine di alcuni giorni, in gruppi di prismi rettangolari ed obliqui, solubili in 26,4 parti di acqua a 12°.

Sottoponendo alla corrente elettrica di 4 coppie di Bunsen la soluzione del nitrato di cinconina al polo positivo si svolge dell'ossigeno con un poco di acido carbonico e di ossido di azoto, mentre al polo negativo si svolgono dell'idrogeno e dell'azoto con un poco di ammoniaca, nel liquido che circonda il polo negativo si deposita una sostanza resinosa, e la soluzione distillata con potassa svolge ammoniaca e cinconina.

Carbonato di cinconina. — Non si conosce in istato solido, l'acido carbonico accresce di molto la solubilità dell'alcaloide nell'acqua, ma svaporando la soluzione non si depone che la sola cinconina.

Cromato di cinconina. — Allorchè si tratta col bicromato di potassa una soluzione tiepida di cloridrato di cinconina, si ha l'apparizione di un torbido fulvigineo che scompare a poco a poco, con che si depongono dei prismi di un giallo verdaceo. Qualora la temperatura fosse troppo elevata il cromato di cinconina si depositerebbe aderente al vetro ed incristallizzabile. Il cromato cristallizzato soffre alterazione dalla luce finchè sia umido, ma non si altera più allorquando fu secato al di sopra dell'acido solforico ed in altra è anidro.

Percloruto di cinconina,

$$C^{20}H^{22}Az^2O,2(HCl,ClO^3) + H^2O$$

Si produce per doppia decomposizione trattando il solfato di cinconina col percloruto di barita. È in grossi prismi romboidali. Di un magnifico dicroismo azzurro e giallo, perfino in soluzione diluita, si scioglie nell'acqua e nell'alcole, secato a 30° e indi scaldato a 100°, perde 3,17 per 100 di acqua, fondendosi, a temperatura più elevata si decompone con scoppio.

Dambé che ne esaminò i cristalli, li trovò di 125° 47' e 54° 13' con troncatura negli spigoli acuti.

Cloruto di cinconina, $(C^{20}H^{22}Az^2O)HClO$. — Si prepara sciogliendo la cinconina nell'acido cloroso. Cristallizza in cubi solidissimi e bianchissimi, scaldandolo con precauzione, dapprima si fonde, indi a temperatura più elevata si scompone con scoppio. È meno fusibile del sale corrispondente di chinina, ma dà un scoppio con più facilità.

Permanganato di cinconina. — Si forma mescolando una soluzione alcoolica di cinconina con soluzione di acido permanganico e svaporando entro stufa a 40°: cristallizza in prismi, ed è alterabilissimo.

Iodato di cinconina, $C^{20}H^{22}Az^2O,HIO^3$. — Tale è la sua formola quando lo secato a 100°. È in lunghi aghi somiglianti a fili d'amianto, solubili nell'acqua, nell'alcole e nell'etere. Scaldandoli verso i 120° scoppiano ad un colpo.

Iodato di cinconina

$$2(C^{20}H^{22}Az^2O)H^2PbO^4 + 12H^2O$$

Per prepararlo si scioglie la cinconina nell'acido fosforico e si fa svaporare la soluzione. Cristallizza assai difficilmente in prismi molti concentricamente, ma per lo più è amorfo in lustrine trasparenti le quali gradatamente divengono cristalline in contatto con l'acqua, è molto solubile.

Cloroiodato neutro di cinconina,

$$C^{20}H^{22}Az^2O,HCl,+ H^2O.$$

Si prepara saturando esattamente la cinconina col-

19 · 4271

l'acido cloridrico diluito. Cristallizza in aghetti ramificati od in prismi romboidali, che rimangono inalterati all'aria e sono efflorescenti nel vuoto. Scaldandoli a 100° perdono l'acqua di cristallizzazione, e si fondono a 130° (altri dicono a 100°). La loro densità è di 1,234, si sciolgono in 24 parti d'acqua a 10 centigradi, in 1,3 parti di alcole ed in 473 parti di etere a 16° c. La soluzione devia a destra il piano di polarizzazione della luce, $\alpha = +139°\ 50'$.

Cloridrato acido di cinconina, $C^{20}H^{24}Az^2O,2HCl$. — Si prepara versando dell'acido cloridrico in leve eccesso nella cinconina, con che si ottiene il sale cristallizzato, che si fa sciogliere in una mescolanza di acqua e di alcole, e si pone a evaporare lentamente in recipiente aperto. Il sale cristallizza in magnifiche tavole dritte di base romboica, avendo trionchi gli angoli acuti ($m \wedge m = 101°$; $m \wedge p = 137°$ a $138°$). È solubilissimo nell'acqua, meno nell'alcole, arrossa il tornasole, è destrogiro.

Si forma eziandio quando si dirige una corrente di gas cloridrico nella cinconina polverizzata. Conducendo una corrente di gas cloro nella soluzione, si deposita del cloridrato di bicloracinconina.

Clorostannato di cinconina,

$$C^{20}H^{24}Az^2O,2HCl + SnCl^2$$

Versando una soluzione di cloruro stannoso acidulata con acido cloridrico in altra di cloridrato di cinconina, si forma un magma denso, il quale in breve si raggruppa in prismi gialli e pesanti che sono del solo stannato.

Clorozincato di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O),ZnCl^2 + 4HCl + 2H^2O.$$

Si prepara mescolando una soluzione alcoolica di cinconina col cloruro di zinco, ed aggiungendo dell'acido cloridrico finchè il precipitato, che si forma dapprima, sia ridisciolto nel liquido bollente. Il sale cristallizza per raffreddamento in granelloni splendenti.

Clorozincato acido di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O,2HCl),ZnCl^2 + 2HCl + H^2O.$$

Per ottenerlo si scioglie nell'acido cloridrico diluito il sale precedente, e cristallizza in aghetti splendenti.

Clorometallato di cinconina,

$$(C^{20}H^{24}Az^2O,2HCl),HgCl^2$$

Si prepara versando una soluzione di bicloruro di mercurio in altra di cloridrato di cinconina fatta nell'alcole concentrato con acido cloridrico libero: dopo breve tempo la mescolanza si rapprende in una massa di piccoli aghetti, quasi insolubili nell'acqua fredda, nell'alcole comune e nell'etere, solubili discretamente nell'acqua a 100° e nell'alcole caldo, solubili con facilità nell'acido cloridrico concentrato. Possono essere secchi a 100° senza patire alterazione.

Cloroplatinato di cinconina,

$$C^{20}H^{24}Az^2O,2HCl\ PtCl^4.$$

È un precipitato di un colore giallo chiaro, che si depone da una soluzione di cloridrato acido di cinconina quando vi si aggiunge del bicloruro di platino. Se la cinconina sia sciolta nell'alcole con acido cloridrico in eccedenza, il precipitato che si formerà sarà cristallino e quasi bianco in sul principio, ma sciogliendosi nell'acqua bollente col mezzo di lunga ebollizione, dal liquido si otterrà dapprima un precipitato biancheggio, mentre si raffredda, e passato un certo tempo se ne avranno de' bei cristalli di un colore arancio cupo.

Fluoridrato di cinconina, $C^{20}H^{24}Az^2O,2HFl$. — Si fa sciogliere nell'acido cloridrico diluito la cinconina precipitata di recente, si concentra la soluzione, e si ottiene il sale in prismi scolorati. Qualora si sciolga nell'alcole diluito, e la soluzione sia concentrata, si depone in prismi romboidali, terminati da faccette ottaedriche. Seccandolo a 180° perde 2,8 per 100 di acqua, a calore più forte diviene di un magnifico porpora, e formasi un sublimato rosso con sviluppamento di acido fluoridrico e residuo di carbone.

Bromidrato acido di cinconina, $C^{20}H^{24}Az^2O,2HBr$. — Si prepara, stando a Latour, versando una soluzione concentrata di bromuro di bario in altra, alcolica e bollente, di bisolfato di cinconina, ovvero sciogliendo 10 gr. di solfato neutro di cinconina in 50 gr. di alcole di 85 cent. ed aggiungendovi 8 gr. di bromuro di potassio sciolti in 10 di acqua. Si concentra la soluzione idroalcoolica, e, quando precipita copiosamente con aggiungervi dell'acqua stillata, vi si sopraversa 20 gr. di acido solforico diluito ad $^1/_{100}$°. Si scalda ancora, finchè il liquido sia schiarito, si filtra, e si pone il filtrato in luogo fresco. Nel giorno seguente si hanno depositi de' grappi cristallini, che sono di bromidrato neutro, si decanta l'acqua madre, si concentra, e poi si versa in vase di bocca stretta, e si tiene sotto campana con acido solforico, ove il bromidrato cristallizza lentamente in grossi romboedri, che sono anidri, contenendo appena 0,8 per 100 di acqua interposta.

È solubilissimo nell'acqua, meno solubile nell'alcole che non sia il corrispondente bromidrato di chinina, ha reazione acida.

Bromidrato neutro di cinconina. — Si scioglie 1 gr. del sale già descritto in 10 gr. di un misto a parti uguali di acqua e di alcole, si scalda a 70° e vi si aggiunge con precauzione, ed agitando vivamente, dell'ammoniaca diluitissima, finchè la reazione si mostri alcalina appena alla carta arrossata di tornasole, in allora vi si versa una soluzione di altro mezzo grammo di bromidrato di cinconina, si concentra a metà, si aggiunge un po' di acqua e si agita con bacchetta di vetro. Si formano moltissimi cristalli nel liquido, che si raccolgono su filtro, si spremono e si sciolgono in 15 volte di acqua bollente, e la soluzione compiuta, si lascia a raffreddare. A termine di 24 ore si depongono in cristalli aghi-

forni a splendenti. Si può preparare eziandio pigliando una soluzione acquosa di bromidrato acido, neutralizzandone due terze parti con ammoniaca dilutissima, agitando, sopraffondendovi l'altra terza parte della soluzione, scaldando a blande calore e concentrando: cristallizza in bei prismi.

Iodidrato di cinconina, $C^{20}H^{24}Az^2O,HI+H^2O$. — Si depone cristallizzato da una soluzione calda di cloridrato di cinconina a cui si aggiunge dell'iodure di potassio. È in aghi trasparenti e delicati, di splendore perlaceo, poco solubile a freddo, più solubile a caldo, cristallizzabile per raffreddamento. La sua solubilità è minore di quella del cloridrato corrispondente. Ha sapore amaro e quasi metallico.

Cianidrato di cinconina. — Si prepara precipitando col cianuro di potassio una soluzione del cloridrato dell'alcaloide. È amorfo, amaro, insolubile nell'acqua e nell'alcole.

Ferrocianidrato di cinconina,

$$C^{20}H^{24}Az^2O,2HCl,FeCy^3,2HCy+2H^2O.$$

È un precipitato di colore cedrino, che si forma mescolando una soluzione alcoolica di cinconina con altra pure alcoolica di acido ferrocianidrico. È lievemente solubile nell'alcole. Ed allorquando si pone al calore, o da solo o con acqua, svolge dell'acido cianidrico e depone un prodotto azzurro.

Ferricianidrato di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O),Fe^{2}Cy^{12}+4H^2O.$$

Precipitato di un colore giallo d'arancio che si forma mescolando le soluzioni acquose di cloridrato di cinconina e di ferricianuro di potassio. Si può seccare all'aria a 100° senza che soffra alterazione.

Acetato di cinconina. — Quando si scioglie la cinconina nell'acido acetico, il liquido conserva una reazione acida per quanto l'alcaloide fosse in eccedenza. Procedendo a evaporare lentamente la soluzione acquosa, il sale si depone in granelli ed in pagliette trasparenti, che non hanno reazione acida dopo essere stati svati. Se la soluzione del sale si lascia svaporare a secco, ne rimane una massa gommosa, la quale è decomposta dall'acqua in un sale acido ed in un residuo neutro. L'acetato di cinconina è decomposto dall'acqua calda con separazione di alcaloide libero.

Benzoato di cinconina, $C^{20}H^{24}Az^2O,C^7H^6O^2$. — Si ottiene in prismi sarti a stella, ed è solubile a 15° in 163 parti di acqua.

Cinnamato di cinconina. — Si prepara facendo bollire l'alcaloide, precipitato di recente, con una soluzione satura e bollente di acido cinnamico. Il liquido nel raffreddare depone il sale in prismi romboidali, insolubili nell'acqua e nell'etere, e poco solubili nell'acqua: scaldati a 100° perdono 17,79 di acqua, scaldati a 200° si decompongono svolgendo de' vapori che hanno l'odore delle mandorle amare.

Citrato di cinconina. — Si fa una soluzione acquosa e concentrata di cinconina nell'acido citrico, la quale ridotta a consistenza sciropposa fornisce dopo alcuni giorni, il sale in cristalli aciculari, di splendore setoso, e talvolta in masse mamellonari composte di piccoli granelli. Contiene una molecola d'acqua. Sciolto nell'alcole bollente, si depone dal liquido raffreddato in sottilissimi cristallizzato in prismi splendenti ed incolori, brevi e compressi, con 4 o 5 faccette troncate obbliquamente, inoltre è inalterabile nell'aria secca e perfino a blando calore, ma diventa opaco del tutto a termine di un certo tempo. Si scioglie nell'acqua, e la soluzione a poco a poco depone de' cristalli di cinconina, mentre possiede la proprietà di inarrossire la carta di tornasole arrossata. Il liquido alcoolico da cui si separò il sottilissimo manifesta una reazione acida.

Citrato neutro di cinconina,

$$3(C^{20}H^{24}Az^2O)\cdot C^6H^8O^7+4H^2O.$$

Si depone dalla soluzione alcoolica in forma di un olio incolore, il quale si rapprende poi in lunghi prismi contraconcentricamente. Una soluzione di questo sale, satura a 12 centigr., contiene 48 parti di acqua per una parte di esso.

Citrato acido di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O)\cdot C^6H^8O^7+4H^2O.$$

Cristallizza in prismetti che sono solubili in 25,8 parti di acqua a 15 centigr.

Formiato di cinconina. — Si prepara facendo sciogliere l'alcaloide nell'acido formico ed è solubilissimo, dalla sua soluzione, concentrata a consistenza sciropposa, cristallizza in aghetti delicati e dolci al tatto.

Ipposulfato di cinconina. — Fino ad ora non lo si è ottenuto in istato cristallino.

Mellato di cinconina. — Si forma mescolando una soluzione alcoolica dell'alcaloide coll'acido mellico. È un precipitato che diviene cristallino allorchè si lava coll'alcole debole, e somiglia per le proprietà al sale corrispondente di chinina.

Ossalato neutro di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O),H^2C^2O^4+2H^2O.$$

Precipita dalla soluzione del solfato neutro allorchè vi si versa dell'ossalato di ammoniaca. È un precipitato bianco, poco solubile nell'acqua fredda, solubilissimo in una soluzione di acido ossalico ed anche nell'alcole, specialmente a caldo. Una parte di esso ha d'uopo di 104 parti di acqua a 10° per discioglierli, e dalla soluzione acquosa si depone a poco a poco in grossi prismi.

Ossalato acido di cinconina. — È assai più solubile che non si mostri l'ossalato neutro.

Ossalurato di cinconina. — Si prepara saturando coll'alcaloide una soluzione bollente di acido parabanico. La soluzione posta a svaporare depone una materia amorfa, gialloguola e trasparente, la quale a termine di un certo tempo cristallizza e si fa

bianca. Trattato coll'acido cloridrico bollente l'esalborato si discioglie ed il liquido contiene dell'acido esalbico.

Picrato di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O),3(C^6H^3[AzO^2]^3O).$$

È un precipitato giallo e polverosa, che somiglia per l'aspetto al iodoro di piombo ed è quasi insolubile nell'acqua.

Roccellato di cinconina. — Si sciolgono due molecole di cinconina nell'alcole con una molecola di acido roccellico, si svapora e se ne ha una materia vischiosa, che ha l'aspetto di unguento, che è insolubile nell'acqua e nell'etere, ed è in sale in discorso.

Succinato di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O),C^4H^6O^4+3H^2O.$$

È in forma di lunghi aghi acuminati, contenenti un atomo e mezzo di acqua, od in grossi prismi che ne racchiudono un atomo solo.

Tannato di cinconina. — Polvere biancogiallognola, solubile appena nell'acqua fredda, alquanto di più nella bollente, da cui si depone nel raffreddare in un precipitato di granellini trasparenti.

Tartrato neutro di cinconina,

$$2(C^{20}H^{24}Az^2O),C^4H^6O^6+2H^2O.$$

Si prepara sciogliendo la cinconina nell'acido tartarico, cristallizza in larghi aghetti associati a fascetti, lievemente solubili nell'acqua, con 4,6 di acqua di cristallizzazione, che perdono fra 100 e 120°.

Destrotartrato acido di cinconina,

$$C^{20}H^{24}Az^2O,C^4H^6O^6+4H^2O.$$

Si prepara facendo sciogliere a caldo la quantità equivalente l'alcaloide e l'acido tartarico. Il liquido nel raffreddare lo depone in bei cristalli splendenti, uniti a stella raggiata, e di un lustro perlaceo. È pochissimo solubile nell'acqua e solubilissimo nell'alcole, la soluzione acquosa possiede reazione acida, e l'alcoolica, neutra ai reattivi colorati, devia a destra il piano di polarizzazione. Scaldandolo a 100° perde l'acqua combinata, cioè il 14 per 100, a 120° si colora di rosso e comincia a fondersi. Disseccato nel vuoto non abbandona che il 12 per 100 di acqua, ma scaldato a 100° cede quel residuo che gli rimaneva combinato.

I suoi cristalli appartengono al sistema rombico, e sono emiedrici, e la combinazione osservata è m, e^1, $^1/_2$ ($6^1/_6$): l'inclinazione delle faccie è m m = 133° 20' circa; e^1 e^1 = 137° 40'; e^1 $^1/_2$ ($6^1/_6$) = 151° 13'. le faccie m P sono striate longitudinalmente.

Allorquando si fa sciogliere a caldo una sola molecola di cinconina con due molecole di acido tartarico cristallizza il sale che abbiamo descritto, ma se adoprasi il doppio di acido, in allora si depone un altro tartrato, in cristalli lunghi e ben definiti.

Levotartrato di cinconina,

$$C^{20}H^{24}Az^2O,C^4H^6O^6+H^2O.$$

Si prepara come il precedente, ed è cristallizzato. È pochissimo solubile nell'acqua e nell'alcole. 100 grammi di acqua a 16° ne sciolgono 1 gr., 100 gr. di alcole assoluto a 19° ne sciolgono 0,296. La soluzione alcoolica è neutra ai reattivi e devia a destra la luce polarizzata. Scaldandolo, perde 4,5 di acqua a 100°, conserva l'aspetto cristallino a 120°; si colora, ma dopo lungo tempo, a 140°.

Quando si scioglie la cinconina in grande eccesso di acido, si depone un altro tartrato in cristalli splendenti, uniti a ciuffi perlacei, formati di aghetti tenuissimi, e diversi dai cristalli del secondo destrotartrato che descrivemmo di sopra.

Tartrato d'antimonio e di cinconina. — Si produce per doppia decomposizione tra il solfato di cinconina ed il tartrato di antimonio e di barite. Dalla soluzione acquosa una parte cristallizza in mammelloni bianchi efflorescenti, che contengono 24,7 di acqua, e parte in grossi cristalli somiglianti a nitrato di cinconina e che contengono 10 di acqua. Seccando questo sale a 100°, fornisce 26,5 di antimonio e 47,5 di cinconina.

Urato di cinconina,

$$C^{20}H^{24}Az^2O,C^5H^4Az^4O^3+4H^2O.$$

Si fa bollire l'alcaloide, precipitato di recente, insieme con molt'acqua e con acido urico, si filtra il liquido bollente, il quale depone il sale in lunghi prismi, poco solubili nell'acqua, nell'alcole bollente e nell'etere. Tenendolo al calore di 100°, ovvero sotto una campana con acido solforico, perde 12,49 di acqua, ossia tutta l'acqua di cristallizzazione, diviene opaco e passa di un colore giallo di zolfo. Durante la disseccazione è in istato di agitazione continua, e finalmente si converte in una polvere cristallina, di forma probabilmente diversa da quella del sale idratato.

CINCONINA (DERIVATI DELLA) (chim. gen.) — Descriveremo in questo luogo i derivati della cinconina, per sostituzione di una parte del suo idrogeno con varii radicali.

Cinconina bicloruata, $C^{20}H^{22}Cl^2Az^2O$. — Laurent ottenne questo derivato dalla soluzione del bicloridrato di cinconina bicloruata (vedi più innanzi), che fece sciogliere nell'acqua bollente, indi aggiunse dell'ammoniaca, si formò un precipitato leggiero e fioccoso, che raccolto e lavato su feltro, indi sciolto nell'alcole bollente, si depose in cristalli microscopici per raffreddamento.

La cinconina bicloruata è insolubile nell'acqua, e solubile nell'alcole caldo. Distillata colla potassa fornisce una sostanza oleosa, di proprietà alcaline, priva di cloro, che si scioglie negli acidi, e possedeva l'odore della chinoleina.

Bicloridrato di cinconina bicloruata,

$$C^{20}H^{22}Cl^2Az^2O,2HCl.$$

Pigliasi nascendo da una soluzione calda e concentrata di cloridrato acido di cinconina in cui si fa

gorgogliare del cloro. Il liquido si colora e depone, dopo un certo tempo, una polvere bianca o cristallina, la quale è il composto in discorso. Quando il liquido è freddo si decanta l'acqua madre, si ridisciogliè la pesatura nell'acqua bollente, che nel raffreddare le depone ben cristallizzate.

È leggermente solubile nell'acqua, solubile in 50 parti di alcole, e la soluzione è destrogira. I suoi cristalli sono in tavole romboidiche, isomorfe coi cristalli del cloridrato di cinconina.

Bicloroplatinato di cinconina bicloruata,

$$C^{20}H^{22}Cl^2Az^2O,H^2Cl^2,PtCl^4+H^2O.$$

Precipita da una soluzione del sale precedente, a cui si aggiunge del bicloruro di platino. È una polvere di un colore d'un giallo pallido, insolubile nell'acqua, e che scaldandola perde l'acqua di cristallizzazione verso i 100°.

Bibromidrato di cinconina bicloruata,

$$C^{20}H^{22}Cl^2Az^2O,2HBr$$

Si forma tra la cinconina bicloruata e l'acido bromidrico, è poco solubile, cristallizza in aghetti lamellari e splendenti, ed è isomorfo col cloridrato di cinconina e quello di cinconina bicloruata.

Nitrato di cinconina bicloruata. — Cristallizza in piccoli tetraedri allungati, formati di 4 triangoli scaleni uguali, e in cui i due spigoli opposti sono troncati. È poco solubile nell'acqua.

Bromocinconina, $C^{20}H^{23}BrAz^2O$. — Fu pure scoperta da Laurent. Allorquando si versa a goccie del bromo sul cloridrato di cinconina umido succede reazione, per cui si producono contemporaneamente del bromidrato e del cloridrato di bromocinconina e di sesquibromocinconina. Si lava il prodotto con un poco di alcole a togliere l'eccesso del bromo, poi si tratta la materia con alcole bollente, il quale discioglie i sali di bromocinconina e lascia indisciolti quelli di sesquibromocinconina. Si decanta la soluzione alcoolica, le si aggiunge dell'ammoniaca, si fa bollire ad espellere una parte dell'alcole, si lascia raffreddare, e la bromocinconina si depone in cristalli lamellari che devono essere purificati con una seconda cristallizzazione.

Cloridrato di bromocinconina,

$$C^{20}H^{23}BrAz^2O,2HCl.$$

Cristallizza nella stessa forma del cloridrato di cinconina.

Cloroplatinato di bromocinconina,

$$C^{20}H^{23}BrAz^2O,2HCl,PtCl^4.$$

È una polvere di un colore giallo pallido che a 50 centigr. contiene 24,2 di platino.

Sesquibromocinconina, $C^{20}H^{23}Br^3Az^2O$. — Dalla reazione precedente si ha un residuo insolubile nell'alcole bollente, formato dai sali di questa base. Si fa bollire detto residuo con acqua ed ammoniaca, e se ne ha un precipitato bianco e pulverulento, il quale dopo essere stato lavato e secato si fa sciogliere nell'alcole bollente, d'onde cristallizza la sesquibromocinconina in sottili aghetti. È una base ben definita, le cui soluzioni alcoliche volgono all'azzurro la carta di tornasole arrossata, e che possiede sapore amarognolo. Scaldandola, si fonde, indi annerisce con grande intumescenza.

Laurent dimostrò che la cinconina sesquibromata non si deve considerare come una semplice mescolanza dell'alcaloide monobromato e del bibromato, e ciò per le due ragioni seguenti: 1° per la notevole differenza di solubilità nell'alcole del bibromidrato di cinconina monobromata e di quello di cinconina sesquibromata. 2° perchè la cinconina sesquibromata ingenera de' sali nel combinarsi cogli acidi, che non si rivelano in quelli di cinconina monobromata e di cinconina bibromata.

Bicloridrato di cinconina sesquibromata,

$$C^{20}H^{21}Br^3Az^2O,2HCl$$

Questo sale si prepara aggiungendo dell'acido cloridrico in eccesso alla cinconina sesquibromata, sciolta nell'alcole bollente.

Il liquido nel raffreddare depone il sale in tavole romboedriche, analoghe ai cristalli dei cloridrati precedenti.

Cloroplatinato di cinconina sesquibromata,

$$C^{20}H^{21}Br^3Az^2O,2HCl,PtCl^4+H^2O.$$

Precipita a forma di una polvere giallo-pallida quando si versa del bicloruro di platino in una soluzione del bicloridrato di cinconina sesquibromata.

Cloribromidrato di cinconina sesquibromata,

$$C^{20}H^{21}Br^3Az^2O,HCl,HBr.$$

Si prepara aggiungendo a goccie del bromo nel cloridrato di cinconina. Trattando con alcole bollente il precipitato per separare il cloridrato di bromocinconina, versando nuovo alcole sul residuo indisciolto, facendo bollire e sopraffondendo ammoniaca se fa disciogliere la sostanza; aggiungendo al liquido dell'acido cloridrico in eccesso e lasciando raffreddare, il nuovo sale cristallizza in piccole tavole romboedriche, somiglianti a quelle dei cloridrati e bromidrati già descritti.

Nitrato di cinconina sesquibromata. — Sale che cristallizza in aghi splendenti, poco solubili nell'acqua e nell'alcole.

Bibromocinconina, $C^{20}H^{22}Br^2Az^2O$. — Si aggiunge del bromo in eccesso al cloridrato di cinconina, a cui fu aggiunta una piccola quantità d'acqua, e dopochè la reazione ha cessato, si scalda affinchè si compia e per scacciare l'eccesso del bromo. Si ripiglia con acqua, che si scalda a bollitura e si filtra bollente. Si aggiunge dell'alcole al liquido filtrato, si scalda e si neutralizza con ammoniaca, si lascia raffreddare e l'alcaloide bibromato si depone. Cristallizza in aghetti lamellari, scoloriti e con riflessi perlacei, è insolubile nell'acqua, leggermente solubile nell'alcole. Scaldandola a 160° non perde l'acqua di

cristallizzazione, a 200° si tumefà ed annerisce, svolgendo un prodotto che è solubile facilmente nella potassa, da cui gli acidi se lasciano deporre un fiocchi bruni. Quando si lascia evaporare spontaneamente una soluzione della bibromocinconina, essa cristallizza in ottaedri di base rettangolare con due atomi di acqua.

Bicloridrato di bibromocinconina,

$$C^{20}H^{20}Br^2Az^2O,2HCl.$$

Si forma direttamente tra l'acido cloridrico e la bibromocinconina, ed è poco solubile nell'acqua, e si separa per raffreddamento da una soluzione bollente, in lievi rombodri con quattro angoli acuti troncati. Presenta una forma cristallina eguale a quella del bibromidrato di cinconina bicloruro, ma ne differisce in ciò, che trattandolo col nitrato d'argento dà origine a cloruro d'argento, mentre l'altro nello stesso reattivo produce del bromuro.

Metilocinconina $C^{20}H^{23}(CH^3)Az^2O$. — Fu preparata da Schützenberger facendo agire l'ioduro d'argento precipitato di fresco sull'ioduro di metilocinconina. Nel precipitato dell'ioduro d'argento, mentre la metilocinconina rimane disciolta nell'acqua. Non si potè avere cristallizzata, poichè, quando se ne evapora la soluzione al bagno maria, si altera colorandosi e formando de cristalli bruni, se si allora si ridisciolga nell'acqua, si separa una materia oleosa o bruna. La soluzione precipita i sali di sesquiossido di ferro. Si combina cogli acidi e forma dei sali solubilissimi nell'acqua e nell'alcole, cristallizzabili con difficoltà. Trattata col cloruro d'oro e col bicloruro di mercurio dà origine a precipitati la cui costituzione è poco nota. Col bicloruro di platino ingenera un precipitato di cloroplatinato.

Ioduro di metilocinconina, $C^{20}H^{23}(CH^3)Az^2O.HI$. — Si forma versando dell'ioduro di metile nella cinconina polverizzata. È solubile facilmente nell'acqua in ebollizione, d'onde per raffreddamento si separa in cristalli aghiformi. Scaldato a 100° con altro ioduro di metile, entro cannello chiuso, non aggiunge a reazione.

Benzoilocinconina, $C^{20}H^{23}(C^7H^5O)Az^2O$. — Fu preparata da Schützenberger. La cinconina in polvere secca si discioglie con sviluppo di calore nel cloruro di benzoile, e la mescolanza quando sia scaldata per pochi secondi si rapprende in una massa cristallina di cloridrato di benzoilocinconina. È questo un sale che si scioglie facilmente nell'acqua, la soluzione acquosa decomposta dal cloruro di benzoile anfidrico, e trattata con ammoniaca, fornisce un precipitato bianco e gelatinoso di benzoilocinconina, il quale è liquido, non cristallizzabile, insolubile nell'acqua, solubile in qualunque proporzione nell'alcole e nell'etere.

La benzoilocinconina si combina cogli acidi, e fornisce dei sali che sono facilmente solubili nell'acqua. Col bicloruro di platino dà origine ad un cloroplatinato.

CINCONINA (BETA-) (*chim. gen.*). — Schützenberger estrasse dalla chinoidina del commercio un alcaloide che sarebbe stato nomato colla cinconina, ed a cui diede nome di *betacinconina*. La conterrebbe quella porzione della chinoidina che è meno solubile nell'alcole, e l'avrebbe ottenuta sciogliendo dapprima la materia nell'acido solforico diluito, precipitandola coll'ammoniaca, ripigliandola coll'alcole di 85 cent., ridisciogliendola nell'acido solforico e cristallizzandola. Sarebbe meno solubile nell'acqua, alcole, etere e cloroformio che non sia la cinconina comune, si fonderebbe a 150°, e coll'acqua di cloro e l'ammoniaca darebbe una colorazione gialla, col ferrocianuro di potassio e il cloro la darebbe rossa, che poi volgerebbe al verde con aggiungervi dell'ammoniaca.

Hesse avendo ripreso lo studio della betacinconina, afferma non essere altro che cinconina comune, e però ne nega l'esistenza.

CINCONINA (IDRATO DI) (*chim. gen.*). — Schützenberger avendo fatto agire l'idrogeno nascente, svolto dall'acido solforico e dallo zinco, in una soluzione acquosa di solfato di cinconina, indi avendo precipitato con eccesso di ammoniaca tanto da ridisciogliere l'idrato di zinco, n'ebbe una materia resinosa ed incristallizzabile, priva di sapore amaro, solubilissima a freddo nell'alcole e nell'etere, capace di formare sali solubilissimi, e che trovò essere un idrato di cinconina, della formula $C^{20}H^{26}Az^2O.2H^2O$, quando è seccato a 120°, e che a 140° perde $^1/_2$ atomo di acqua ed altro $^1/_2$ atomo a 150°.

In combinazione cogli acidi entra con un solo atomo d'acqua, come è quando fu seccato a 150°, e forma un *cloroplatinato* $2(C^{20}H^{26}Az^2O.H^2O),2HCl,PtCl^4$, che per calcinazione fornisce 27,06 di platino.

CINCONINA (IDRO-) (*chim. gen.*). — Alcaloide che fu ottenuto da E. Caventou e Willm dalla reazione del permanganato di potassa sul solfato di cinconina.

Si scioglie il solfato di cinconina nell'acqua e vi si aggiunge dell'acido solforico, e vi si mette a goccia una soluzione satura e fredda del permanganato: succede scolorazione immediata: si continua l'operazione finchè le ultime goccie del permanganato tardino qualche minuto a scolorire. Occorrono circa parti uguali in peso dell'uno e dell'altro due reagenti considerati in stato secco. Per quanto si cerchi di mantenere fredda la mescolanza, avviene pur sempre che in sul fine della reazione si svolga dell'acido carbonico, ma non si ha produzione nè di ammoniaca, nè di acido nitrico.

Fra i prodotti conseguiti si hanno la *cinconimina* (*vedi*), l'*acido carbocinconico* (*vedi* CINCONICO [CARBOCIN-] ACIDO) e l'idrocinconina.

L'idrocinconina differisce dalla cinconina nella

composizione, perchè contiene 2 atomi d'idrogeno in più:

$$\underbrace{C^{40}H^{24}Az^2O}_{\text{cinconina}} + H^2 = \underbrace{C^{40}H^{26}Az^2O}_{\text{idrocinconina}}$$

Differisce poco, per le proprietà, dalla cinconina, tanto che non si riuscì a separarneela con mezzi ordinari, ma si dovette procedere per via di distruzione, intercalando col permanganato la cinconina e sospendendo a punto che la reazione appena molto lenta. Il permanganato lasciò intatta per un certo tempo l'idrocinconina, sebbene a lungo andare finisca per scomparirla.

L'idrocinconina si fonde a 260° (non corretta), la cinconina a 257°. Devia a destra la luce polarizzata di + 10° 55, e la cinconina di + 11° 48, è insolubile nell'acqua, si scioglie discretamente nell'alcole, perchè questo se di 90° c. ne prende 7°,25, quando è caldo se ricrive più copiosamente, che indi raffreddandosi depone in aghetti splendenti.

Si combina cogli acidi e ingenera dei sali cristallizzabili, solubili ed amari; di oro ed un cloroplatinato, $C^{40}H^{24}Az^2O\ 2HCl\ PtCl^4$, solubile nell'acido cloridrico, da cui si depone in grossi cristalli splendenti.

Caventon e Willm sospettano che l'idrocinconina esistesse nelle corteccie di china, che si abbia in mescolanza colla vera cinconina allorquando si prepara questo alcaloide, e che risulti dall'azione del permanganato di potassa perchè può alto a distruggere la cinconina che non il nuovo alcaloide. Con ciò si associerebbero all'opinione di Hanewete, il quale aveva già sostenuto che la cinconina comune debba essere considerata come una mescolanza di due cincomine. Forse le osservazioni di Schwabe sull'esistenza di una betacincomina (vedi CINCONINA (BETA-)), diversa per varie ragioni dalla cincomina, potrebbero essere non errore del tutto, come si credette da altri, se quanto che potrebbe essere operato su cincomina più o meno associata con idrocincomina.

CINCONINA IODO-($C^{40}H^{24}Az^2O\ I^2$) (*chim. gen.*). — Allorquando si tritura la cinconina coll'iodo per metà del peso, e si tratta il prodotto con alcole di 90° c., ogni cosa si scioglie e ponendo il liquido a evaporare, si depone dapprima l'iodocincomina in cristalli di colore zafferano, di apparenza resinosa ed incristallizzabile. Fa d'uopo riprenderla con acqua bollente affine di separarne per soluzione l'iodidrato di cincomina che vi cristallizzò per mezzo. L'iodocincomina rimane in istato di purezza.

È insolubile nell'acqua fredda, ma bevemente solubile nella calda, facilmente nell'alcole e nell'etere. Ha sapore amarognolo, scolorandola si rammollisce a 25° c., e si fonde verso gli 80°. Può essere decomposta per l'azione successiva degli acidi e degli alcali, ovvero dal nitrato d'argento (Pelletier).

Sottoposta all'analisi, fornì 25,82 per 100 d'iodio, il calcolo condurrebbe a 29,03, supposta la formola data di sopra.

Solfato d'iodocinchonina. — Tra la cinconina, l'iodio e l'acido solforico concentrato si forma un sale cristallizzabile, il quale sembra corrispondente al solfato d'iodochinina rispetto all'azione sulla luce.

È facilmente solubile nell'alcole concentrato e bollente, d'onde cristallizza; poco nell'alcole debole, quasi nulla nell'acqua, nell'etere e nel cloroformio. Apparisce in lunghi aghi di un rosso porporino alla luce trasmessa, di un azzurro purpureo cupo alla riflessa; separati in laminette sottili sono di un giallo cedrino alla luce trasmessa; se due di tali laminette siano sovrapposte in modo che per la lunghezza possano incrociarsi ad angolo retto, divengono perfettamente impermeabili dalla luce, perchè si comportano come due tormaline quando hanno i loro assi in croce.

CINCONINA (OSSI-) (*chim. gen.*). — M. Strecker riuscì a sostituire nella cincomina, $C^{40}H^{24}Az^2O$, un atomo di ossidrile HO ad un atomo d'idrogeno, provocando per tal modo la formazione di una nuova base organica, isomerica colla chinina, la quale differisce per varie proprietà, sebbene non ne sia diversa per la composizione elementare.

A questo uopo preparò dapprima la cincomina bibromata, facendo agire il bromo sul cloridrato di cincomina umido, togliendo col alcole l'eccedente del bromo, sciogliendo il residuo nell'alcole bollente, aggiungendo dell'ammoniaca e concentrando il liquido. Ne ottenne per raffreddamento la bibromocincomina cristallizzata, che fece bollire con acqua e soluzione alcolica di potassa caustica, indi vi diresse una corrente di acido carbonico o neutralizzare l'alcali libero. Svaporò a secco, lavò il residuo con acqua a freddo, lo sciolse nell'alcole bollente e pose la soluzione a svaporare; l'ossicincomina si depose in pagliuole incolore, aventi la formola $C^{40}H^{24}Az^2O^2$.

È solubile facilmente negli acidi, i suoi sali diluiti non manifestano fluorescenza, ed si colorano di verde coll'acqua di cloro e l'ammoniaca, sono difficilmente cristallizzabili. Quelli che meglio assumono la forma cristallina sono il *solfato*

$$2(C^{40}H^{24}Az^2O^2,H^2SO^4),$$

e l'*oxalato*. Se ne ha pur anco un cloroplatinato che sembra corrispondere alla formola

$$C^{40}H^{24}Az^2O^2,2HCl,PtCl^4.$$

L'ossicincomina differisce non solo dalla chinina, ma pur anco dalla chinidina.

Schutzenberger ottenne pure un isomero della chinina, per l'azione dell'acido nitroso sulla cincomina; è una base, la quale per le proprietà si accosta più a quella da cui ebbe origine che non alla chinina, non si potè determinare con certezza se diversa o identica coll'ossicincomina di Strecker.

CINCONINA (*farm.*). *Vedi* CHINA-CHINA (*farm.*).

CINCOTENINA (*chim. pur.*) — Uno dei prodotti dell'azione del permanganato di potassa sulla cinconina. Ha per formola $C^{19}H^{20}Az^2O^2$. È solubile nell'acqua calda, e si depone dalla soluzione bollente in cristalli setacei, di un bianco d'argento, poco solubili nell'acqua fredda e quasi nulla nell'alcole quando anche sia in ebollizione. Si dimostra quasi neutro ai reattivi coloranti. Si scioglie tanto negli acidi quanto negli alcali, ma rifiuta di sciogliersi nella lessiva di potassa concentrata. Precipita dalla soluzione baritica col mezzo del gas acido carbonico.

Il permanganato di potassa l'attacca difficilmente, perfino a caldo. È destrogiro, meno della cinconina. Produce un cloroplatinato, il quale cristallizza in lunghi aghi. Riduce a caldo la soluzione di nitrato di argento, dopo formatovi un precipitato bianco.

CINERENE e **CINERENE** (*chim. pur.*). *Vedi* SEME SANTO (ESSENZA DI).

CINERILITE (*chim. min.*). — Varietà omogenea di CINERITE (*vedi*).

CINERITE (*chim. min.*) — La cinerite è un prodotto vulcanico dovuto all'estrema violenza di proiezione delle lave, per cui queste, ridotte in particelle tenuissime, tenute distanti da la materia gassiforme, si raffreddano in granuli minutissimi cristallini e vetrosi. Cordier divide le ceneri vulcaniche in feldspatiche, vale a dire a predom nanza di feldspato, provenienti dalla divisione delle lave bianche o leucostine, ed in pirosseniche provenienti invece dalle lave nere o tefrine, in cui predomina il pirosseno augite, chiama *spodite* le prime, *cinerite* la seconda. Tali denominazioni sono però da Cordier applicate solamente alle ceneri vulcaniche costituite da granuli cristallini incoerenti, che sono quindi prodotte dalla divisione per proiezione da lave bianche o nere, ma a struttura cristallina, analogamente le pomici (*lave leucostine vetrose*) e le scorie vulcaniche (*lave pirosseniche vetrose*) danno ceneri bianche a granuli vetrosi, che Cordier chiama *ceneri pomicee*, e ceneri grigie a granuli vetrosi, chiamate *ceneri vulcaniche a base di scorie*. Cosicchè, secondo il sopraccennato biologo, avremmo le seguenti serie parallele

Lave leucostine cristallina	. .	*spodite*
» tefrine »	. . .	*cinerite*
» leucostine vetrosa (pomice).		*ceneri pomicee*
» tefrine » (scorie)		*ceneri scoriacee.*

In una memoria speciale sulle rocce vulcaniche presentata da Cordier all'Accademia reale delle scienze nel 1815, la cinerite è posta nel 4° tipo delle rocce vulcaniche pirosseniche non alterate.

La composizione della cinerite è quella stessa dei basalti e delle lave tefrine o basaltiche, anche per gli elementi accessori.

Cagnard ed altri biologi estendono l'appellativo di cinerite ad ogni sorta di cenere vulcanica.

La cinerite cade ordinariamente a forma dei monticelli o strati mobili nelle adiacenze dei vulcani a lave nere, ed è talora mescolata con materiali più grossolani. I suoi granuli possono col tempo cementarsi ove intervenga infiltrazione di acque. La cinerite è pochissimo conduttrice del calorico, si può trovare anche a grande distanza dal cratere quando fu trasportata lungi da forti correnti atmosferiche, fatto di cui si contano molti esempi.

Decomponendosi la cinerite forma i *tufo basaltici* (*vedi* TUFI). Non è da confondersi la cinerite ora descritta, eruttiva, con la cinerite di alterazione, avente colla prima grandi analogie, che è un materiale incoerente trasportato dalle acque e proveniente dal disgregamento dei basalti e delle lave basaltiche cristalline.

Nei dintorni del Vesuvio trovasi la cinerite.

CINNAMATI (*chim. pur.*) — I sali a metallo monovalente dell'acido cinnamico, che è monovalente e monobasico (*vedi* CINNAMICO ACIDO), hanno la formola generale $\left.\begin{matrix}C^9H^7O\\Me\end{matrix}\right\}O$, quasi tutti cristallizzabili, presentano una grande somiglianza coi benzoati.

I cinnamati alcalini sono con facilità solubili nell'acqua; i terrosi e terralcalini poco solubili a freddo e solubili a caldo, quelli di metalli pesanti sono difficilmente solubili.

La presenza di cloruri e di nitrati nell'acqua accresce la loro solubilità.

La più parte dei cinnamati bacici precipitano, per opera di acidi energici, l'acido cinnamico.

Distillati a secco (*pirolisi*) svolgono, in generale, odore di mandorle amare, la quale esalazione cinnamo pure allorchè si decompongono al calore con acido *cromico* o *solfuro*, a caldo, con acido *nitrico*, in questi ultimi casi si sviluppano altresì vapori rutilanti e vapori di essenza di cannella, riconoscibile pure al suo odore caratteristico. Coi sali di ferro al massimo danno un sedimento giallo; coi protosali di manganese un precipitato bianco cristallinforme, che passa presto al giallo. I benzoati precipitano in rossastro i persali di ferro, e non agiscono sui sali manganosi. I cinnamati esigerebbero nuovi studi; i più noti fra essi sono

Il *cinnamato d'alluminio*, si ritrae dalla doppia decomposizione, è una polvere incolora, senza traccia di cristallizzazione, difficilmente solubile a freddo, facilmente a caldo, nell'acqua.

Cinnamato d'ammonio, $2(C^9H^7AzH^4O^2)+aq$ — Per non essere molto solubile nell'acqua fredda, si deposita sotto forma di cristalli che sono isomorfi a quelli del cinnamato di potassio. Si ha dalla dissoluzione a caldo dell'acido cinnamico nell'ammoniaca caustica. Un eccesso d'acido cinnamico lo

rende ancora meno solubile. Racchiude una molecola d'acqua di cristallizzazione, fuso, svolge ammoniaca, dà un prodotto sublimato cristallino, ed abbandona un residuo resinoforme.

Cinnamato d'antimonio e di potassio. — Mescolando cinnamato di potassio ad una soluzione di tartaro emetico, si forma un precipitato cristallino, che col tempo si tramuta in liquido, di cinnamato doppio (?) di potassio e d'antimonio. Calcinato lascia un residuo incoloro, che cogli acidi produce effervescenza, e coll'acido solfidrico manifesta (color rosso *tuorlato*) la reazione propria dei composti antimoniali. È ancora da studiarsi la composizione e costituzione di questo sale doppio, la cui esistenza non è ancora del tutto accertata.

Cinnamato d'argento, $C^9H^7AgO^2$. — Si presenta sotto l'aspetto d'un sedimento incoloro, che col tempo cristallizza. La luce non altera questo sale, che è insolubile nell'acqua, anche a caldo, ma solubile ne' liquidi in cui si produce. I cristalli sono costituiti di piccole lamine d'aspetto perlaceo, allungate e spesso intrecciate (Kopp).

Cinnamato di barite, $\left.\begin{matrix}(C^9H^7O)^2\\ Ba\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$. — Si ottiene per doppia decomposizione sotto forma d'un sedimento privo di colore, che l'acqua calda discioglie ed abbandona cristallizzato per raffreddamento. A 110° perde la sua acqua di cristallizzazione (Herzog). Kopp ammette l'esistenza di un cinnamato basico che si anidrifica solo a 140° e che distillato con barite in eccesso, produce del cinnamene puro.

Cinnamato di calce, $(C^9H^7O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Ca} + 3$ aq. — È un precipitato incoloro affatto ed insolubile nell'acqua fredda, ma solubile nella calda, da cui si separa cristallizzando in aghi e talora in lamnette perlacee aventi la forma di parallelogrammi rettangolari. Esposto all'aria perde $^3/_4$ della sua acqua di cristallizzazione, ed il resto a 150° (Kopp).

Cinnamato di cobalto. — Il cinnamato di potassio a contatto di un sale (nitrato) di cobalto genera, per doppia decomposizione, un sedimento roseo, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcole, di cinnamato di cobalto (Herzog).

Cinnamato di ferro. — I cinnamati solubili precipitano in giallo tutti i sali al massimo, che al minimo, di ferro.

Cinnamato di magnesia, $(C^9H^7O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Mg} + 3H^2O$. — Ha questa composizione il sale ottenuto facendo agire una soluzione alcolica di acido cinnamico sull'idrocarbonato di magnesia. Assume la forma cristallina di aghi incolori, che si rendono opachi all'aria, perdendo acqua. Ottenuto da soluzioni calde cristallizza in lamine allungate perlacee. Fonde a 200° rendendosi anidro.

Cinnamato di manganese. — È noto il protosale $(C^9H^7O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Mn} + 2H^2O$. Si presenta sotto l'aspetto di un sedimento bianco gialliccio, che l'acqua acidulata d'acido acetico discioglie, ed abbandona in seguito cristallizzato in lamnette gialle brillanti e torrapposte (Kopp).

Cinnamato di mercurio. — Il cinnamato mercuroso è poco studiato: rappresenta un precipitato bianco, pochissimo solubile nell'acqua.

Cinnamato di nichelio. — Per doppia decomposizione, facendo agire il cinnamato di potassio sul cloruro di Nichel, si ottiene questo sale, il quale ha un color verde, è insolubile nell'acqua, e l'alcole lo discioglie facilmente.

Cinnamato di piombo, $\left.\begin{matrix}(C^9H^7O)^2\\ Pb\end{matrix}\right\}O^2$. — È una polvere cristallina, granulosa, anidra, che l'acqua non discioglie, e si genera per doppia decomposizione. Questo composto salino è molto instabile, dappoichè, trattato coll'alcole, cede a questo veicolo parte dell'acido cinnamico, rimanendo un cinnamato basico di composizione ignota.

Cinnamato di potassio, $\left.\begin{matrix}(C^9H^7O)\\ K\end{matrix}\right\}O + {}^1/_2H^2O$. — È ottenuto trattando con una soluzione di acido cinnamico una soluzione di idrato di potassio. Cristallizza in forme appartenenti al tipo clinorombico. A 120° perde la sua acqua di cristallizzazione. Sovra un carbone acceso decrepita. È solubile nell'acqua, ma ne' meno però del corrispondente benzoato. L'alcole lo discioglie medicamente. Da una sua dissoluzione fatta a caldo e resa fortemente alcalina si separa il cinnamato di potassio in aghi perlacei, anidri (Kopp). Con un eccesso di acido cinnamico si produce un sale acido, che per raffreddamento si precipita (Herzog).

Cinnamato rameico. — La composizione di questo sale rivela che esso contiene ossido idrato di rame in eccesso ed in proporzioni variabili. Dessa risponderebbe a $(C^9H^7O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Cu} + xCuH^2O^2$. Si prepara per doppia decomposizione e si offre sotto l'aspetto d'una polvere azzurro-verdiccia, che distillata a secco fornisce da prima ossido ed anidride carbonica, in seguito cinnamene ed acido cinnamico, rimanendo del rame metallico commisto a carbone.

Cinnamato di sodio, $2C^9H^7NaO^2 + aq$. — È in piccoli cristalli opachi che a 110° di temperatura perdono la propria acqua di cristallizzazione (Herzog). Sciolto in acqua contenente piccola quantità di soda caustica in eccesso, cristallizza in aghi delicati. Da una soluzione sodica concentrata si separa in piccole sfere anidre (E. Kopp).

Cinnamato di stagno. — Il sale stannico si ha per doppia decomposizione; rappresenta un precipitato bianco amorfo (Herzog).

Cinnamato di stronzio, $\left.\begin{matrix}(C^9H^7O)^2 \\ Sr''\end{matrix}\right\}O^2 + 4H^2O$. — Si prepara nella stessa guisa dei cinnamati di calcio e di bario. Cristallizza in piccoli aghi prismatici, perlacei ed opachi. È molto più solubile nell'acqua calda che nella fredda; all'aria ed alla ordinaria temperatura perde una molecola d'acqua, il resto a 140° c. (Kopp).

Cinnamato d'uranile. — Si precipita dall'acetato d'uranile sotto forma di una materia gialla, pochissimo solubile nell'acqua.

Cinnamato di zinco, $\left.\begin{matrix}(C^9H^7O)^2 \\ Zn''\end{matrix}\right\}O^2$. — Lo zinco metallico è disciolto al calore dall'acido cinnamico in soluzione concentrata, con sviluppo d'idrogeno.

CINNAMATI ALCOLICI *Vedi* Cinnamici eteri.

CINNAMEINA *Vedi Cinnamato di benzile* (p. 493), di cui è sinonimo.

CINNAMENE, C^9H^8 (*chim. gen.*). — Nella scienza viene oggi così denominato un carburo d'idrogeno, il quale, in ragione della sua natura e delle sostanze da cui si ricava, ebbe altresì i nomi di *cinnamole*, *stirole*, *stirolene*, *olio volatile* ed *essenza di storace liquido*.

Questo idrocarburo, nella l'aspetto della sua composizione e metamorfosi di derivazione ecc., mostra di trovarsi coll'acido cinnamico (vedi) nello stesso rapporto che esiste fra la benzina e l'acido benzoico.

Si rinviene formato nel *balsamo del Perù*, e principalmente nello *storace liquido*, sostanza pura balsamica che si trae, a quanto sembra, da un vegetale che cresce nel Messico, il *liquidamber styraciflua*, inoltre il cinnamene può prodursi nella decomposizione a secco (pirolisi) di diverse sostanze.

È quindi naturale che la sua preparazione si compia in due modi principalmente. Infatti

1° Si può ottenere distillando in alambicco di rame un'intima miscela di storace (10 chil.), carbonato di sodio (3 ½ chil.) e molta acqua: il sale sodico compie l'ufficio di fissare gli acidi benzoico e cinnamico del balsamo. Il liquido lattiginoso che si ritrae, non tarda, per riposo, a dividersi in due strati, dei quali il più leggero, d'apparenza oleosa, è ricco di stirolene. Raccolto convenientemente, disseccato sul cloruro di calcio, viene rettificato assoggettandolo ad una nuova distillazione, avendo cura che, come può facilmente avvenire, la temperatura non sorpassi i 145°, nel qual caso questa si eleva rapidamente colla simultanea conversione del cinnamene in un prodotto polimero, il *metacinnamene* (vedi), sostanza solida e resinoide.

Le esperienze fatte da Blyth e da Hoffmann allo scopo di valutare l'approssimativa quantità del prodotto (cinnamene) condussero a risultati che sono in grande disaccordo fra loro. In un caso 20 ½ chil. di storace forniscono 360 gr. d'olio; in un altro s'ebbero soli 90 grammi di questo da 13 ½ chil. di balsamo.

Frattanto in luogo dello storace si può far uso del *balsamo* del Perù. Questa sostanza, distillata sola, previamente commista però a sabbia depurata, ed a pietra pomice in polvere, per mantenerla divisa, fra i varii prodotti (acido benzoico, benzoato di metile, fenolo, ed alcole fenico, ecc.) cui dà origine, lascia passare del cinnamene, che si rettifica facendolo dapprima digerire con potassa caustica, in seguito trattandolo con qualche pezzetto di potassio metallico, e finalmente distillandolo colla cautela sommamente.

2° Gerhardt e Cahours lo prepararono decomponendo al calore l'*acido cinnamico* ed i *cinnamati terrosi*. Nel un caso basta esporre ad una temperatura di 293° circa l'acido cinnamico, perchè, in uno al fenomeno della distillazione, avvenga quello dello sdoppiarsi di questo corpo in anidride carbonica e stirolene

$$\underbrace{C^9H^8O^2}_{\text{ac. cinnamico}} = \underbrace{CO^2}_{\text{anidride carbonica}} + \underbrace{C^8H^8}_{\text{cinnamene.}}$$

nel secondo, distillando una mescolanza di 1 p. di acido cinnamico e 4 p. di baryta, o calce caustica, il cinnamene si produce per la reazione

$$\underbrace{C^9H^8O^2}_{\text{ac. cinnamico}} + \underbrace{Ba''O''}_{\text{baryta}} = \underbrace{CBa''O^3}_{\text{carbonato di baryte}} + \underbrace{C^8H^8}_{\text{stirolene.}}$$

Noteremo come Mulder, costringendo i vapori di essenza di cannella o di cassia, ad attraversare un tubo di ferro riscaldato a rosso chiaro, sia riuscito ad ottenere del cinnamene, il qual prodotto si ritrarrebbe, secondo d'Arcet, dalla decomposizione pirogenica del vapore di canfora.

Il cinnamene è un liquido mobilissimo, affatto incolore, trasparente, di odore aromatico persistente e che ricorda quello della benzina e della naftalina: non mescibile, nè solubile nell'acqua, viene con facilità disciolto dall'alcole, dall'etere, dalle essenze e solfuro di carbonio. Non si consolida a — 20° c.; volatilizza facilmente, ed al punto che la sua macchia, apparentemente untuosa, sulla carta scompare in pochi secondi. La sua gravità specifica è 0,924: il suo punto di ebollizione, giusta le esperienze di Blyth ed Hoffmann, sarebbe a 145°,75, e, giusta quelle di Kopp, a 145°.

Il cinnamene discioglie il solfo ed il fosforo.

È chimicamente neutro: la potassa caustica non esercita alcuna azione sovr'esso. Gli acidi lo modificano a seconda della natura e concentrazione loro.

a) L'*acido solforico fumante* genera col cinnamene un acido solfocupolico.

b) L'*olio di vetriolo* lo trasforma parzialmente in un

prodotto polimero, dissimile dal metacinnamene, dappoichè il primo, all'opposto del secondo, sarebbe incapace, secondo Berthelot, di riprodurre per distillazione rapida il cinnamene.

c) L'*acido nitrico fumante*, addizionato a poco a poco, si mesce al cinnamene, quindi reagisce sovr'esso con svolgimento di vapori rutilanti. L'acqua precipita dal prodotto una materia resinoide, giallicciа, e la quale per una circospetta distillazione genera cristalli di *nitrocinnamene*.

d) L'*acido nitrico ordinario*, bollito in eccesso con cinnamene, dà origine, a norma del suo grado di concentrazione, ad acido benzoico, oppure nitrobenzoico.

e) Distillato questo idrocarburo con una soluzione diluita di *acido cromico*, dà come prodotto dell'acido benzoico che cristallizza facilmente: il qual acido benzoico, dietro le recenti esperienze di Berthelot, viene pure generato dal cinnamene col *permanganato di potassa*.

Gli ossigeni agiscono sul cinnamene ora combinandosi direttamente, ora modificandolo, come andremo man mano scorgendo.

Nuove metamorfosi, sintesi e costituzione del cinnamene. — Non ha molto, si consideravano due corpi perfettamente identici il cinnamene derivato dalla decomposizione dell'acido cinnamico, e quello (stirolene) tratto per distillazione dallo storace liquido. In seguito però alle nuove ed accurate indagini del Berthelot, oggi, in opposizione alle vedute di E. Kopp, si sarebbe condotti a ritenere questi due idrocarburi come isomeri; e questo per i seguenti fatti principalmente.

a) Lo *stirolene* devia a sinistra il raggio di luce polarizzata; il *cinnamene* è inattivo sulla luce stessa.

b) La tramutazione, al calore, del cinnamene in metastirolene avviene meno facilmente di quella dello stirolene.

c) L'acido solforico (4 p.) agendo sull'uno o sull'altro idrocarburo (1 p.) li tramuta in polimeri con forte svolgimento di calore: però lo stirolene darebbe un elevamento di temperatura maggiore di quello fornito dal cinnamene. Una molecola C^8H^8 di stirolene svolgerebbe 3000 calorie.

Con tutto ciò si suole unire la storia degl'idrocarburi, i quali, sebbene isomeri, si comportano nelle reazioni in modo perfettamente analogo.

1° Scaldato a rosso il cinnamene si risolve in benzina ed acetilene

$$\underset{\text{stirolene}}{C^8H^8} = \underset{\text{benzina}}{C^6H^6} + \underset{\text{acetilene}}{C^2H^2}.$$

2° Inversamente, portando alla stessa temperatura un miscuglio di acetilene e benzina, si ha la formazione dello stirolene; la benzina poi venne dal Berthelot dimostrata un polimero del primo,

$$\underset{\text{acetilene}}{3(C^2H^2)} = \underset{\text{benzina}}{C^6H^6},$$

si ottiene lo stirolene

$$\underset{\text{benzina}}{C^6H^6} + \underset{\text{acetilene}}{C^2H^2} = \underset{\text{cinnamene}}{C^8H^8}.$$

3° L'acido iodidrico riduce da prima il cinnamene in *etilbenzina*, $C^6H^5(C^2H^5)$, poi in *idruro d'etile*, C^8H^{10}.

4° Lo stirolene (cinnamene) è uno dei prodotti quasi costanti della *pirolisi* (distillazione secca) di molte sostanze organiche, in concomitanza della *benzina* e della *naftalina*, abbiamo visti in parte i rapporti del cinnamene colla benzina, quelli colla naftalina si riconoscono

a) Scaldando a rosso il cinnamene stesso con acetilene, se ne ritrae dell'*idruro di naftalina*, che non tarda a sdoppiarsi in idrogeno e naftalina:

$$\underset{\text{cinnam}}{C^8H^8} + \underset{\text{acetilene}}{C^2H^2} \quad \underset{\text{idruro di naftalina}}{C^{10}H^{10}} + \underset{\text{idruro di naftalina}}{C^{10}H^{10}} - H^2 = \underset{\text{naftalina.}}{C^{10}H^8}$$

b) Dirigendo in tubo riscaldato a rosso chiaro il cinnamene a solo, si risolve in etilene (C^2H^4), benzina (C^6H^6) e naftalina ($C^{10}H^8$). La benzina si suppone che prenda origine per l'equazione:

$$\underset{\text{stirolene}}{3(C^8H^8)} = \underset{\text{benzina.}}{4(C^6H^6)}$$

L'abbondanza di questo prodotto sta in appoggio della ipotesi della sua formazione nel modo indicato. La naftalina sarebbe data dal reagire fra di loro dell'etilene che si produce nella pirolisi, e del cinnamene intatto.

$$\underset{\text{stirolene}}{C^8H^8} + \underset{\text{etilene}}{C^2H^4} = \underset{\text{naftalina.}}{C^{10}H^8} + 2H^2.$$

5° Il cinnamene, allorchè si assoggetti a metodica idrogenazione, si trasforma in un prodotto che Berthelot considera dell'*etilbenzina*, $C^6H^5(C^2H^5)$, corrispondente all'idruro di stirolene, $C^8H^8.H^2$; in seguito di che il detto chimico pende per la costituzione dualistica del cinnamene, il quale o sarebbe dell'*etilene benzenato* $C^2H^3(C^6H^5)$ o della *benzina etilenica* $C^6H^5.C^2H^3$, e che sotto altri punti di vista può essere riguardata come dell'*etilfenilene*, o della *vinilbenzina*, $C^6H^5(C^2H^3)$. Veramente si è perplessi nell'accettare o l'una o l'altra di queste formole come quella che rappresenti la realtà la costituzione del cinnamene, formole che d'altra parte rivelano come possano esistere varii isomeri dello stesso idro-

zed by G

carbure. Il fatto però che, combinando del bromo col cinnamene, se n'ha un prodotto (bromuro — $C^{18}H^{16}Br^{2}$) nel quale metà dell'alogeno non è più sostituibile, condurrebbe alla formola

$$\underset{\text{benzina}}{C^{6}H^{6}}\ \underset{\text{etilene}}{H\ (C^{2}H^{4})}$$

la composizione del bromuro dovendo rappresentarsi con $C^{6}H^{5}Br(C^{2}H^{4}Br)$, in cui con tutta probabilità è l'atomo del bromo legato al residuo benzenico che si renderebbe irreperibile.

6° Costringendo una miscela di vapori di benzina e cinnamene ad attraversare un tubo riscaldato a rosso, se n'ha, insieme con tracce di benzina inalterata, una proporzione forte d'idrocarburo $C^{14}H^{10}$, denominato *antracene*

$$\underset{\text{benzina}}{C^{6}H^{6}} + \underset{\text{stirolene}}{C^{8}H^{8}} = \underset{\text{antracene}}{C^{14}H^{10}} + \underset{\text{idrogeno}}{2H^{2}}$$

Metacinnamene (sin. *metastirolene*, *metastirole*, *draconite*). — Rimarcammo come nella preparazione del cinnamene, per distillazione della stirace con carbonato sodico, si esiga una temperatura opportunamente moderata, senza di che l'accennato idrocarburo si tramuterebbe con facilità in un prodotto solido, la cui composizione corrisponderebbe a quella d'un suo polimero, e che perciò è denominato *metacinnamene*.

Oltre che per azione del calore (200° c. dal quale composto può agevolmente la detta tramutazione del cinnamene, quando questo sia racchiuso in tubetti saldati alla lampada), si riesce ad ottenere per altre vie la sua metamorfosi in metacinnamene. Così

1° Trattandolo con potasse dapprima si manifesta una reazione viva, la quale consta di luogo alla modificazione isomerica dell'idrocarburo stesso (cinnamene).

2° L'*acido* tramuta con rapidità lo stirolene in metacinnamene, fenomeno che si avvera pure coll'*idrato di potassa* saturato, col quale a tutta prima genera un prodotto cristallizzato, questo prodotto non tarda a riuscirvi in *acido libero* e *metacinnamene*.

Il metacinnamene si può ottenere direttamente, per distillazione secca, dal sangue di drago. Il prodotto grezzo è principalmente costituito di stirolene e di cinnamene, e sottoposto a temperatura mite alla distillazione lascia volatilizzare il primo idrocarburo, rimanendo nella storta un liquido vischioso, quasi in totalità rappresentato dal metacinnamene, e dal quale l'alcole toglie facilmente ogni traccia di stirolene e toluene, abbandonandolo sotto forma di una massa resinosa, quasi incolora e dell'aspetto della trementina. Successivi lavaggi con alcole, ed eventualmente alla stufa a 150° forniscono infine il metacinnamene (*draconite*) puro, solido, incolore affatto e somigliante ad una resina. Non ha odore ad sapore alcuno. È dotato di un forte potere rifrangente, ed al punto che Kopp propose di servirsene per rimpiazzare prismi e lenti di strumenti d'ottica.

È una sostanza dura, che però si lascia tagliare col coltello, quando venga riscaldata a fiamma mite, e si può allora stirare in lunghi fili.

L'acqua e l'alcole non discioglono il metastirolene; nell'etere è appena solubile, ed il prodotto bollito genera una massa gelatinosa fermo, la quale, essiccata a 100° c., si presenta come una sostanza incolora e spugnosa, che possiede la stessa composizione chimica del cinnamene.

Riscaldato in istorta, il metacinnamene si fonde, poi distilla tramutandosi in cinnamene puro: e il cinnamene sappiamo che, a sua volta scaldato in tubo chiuso a 200°, si trasforma in metacinnamene.

Gli *alogeni* (cloro e bromo) hanno una debole azione su questo corpo, effetto ultimo è la sua conversione nei rispettivi bromuro e cloruro di cinnamene.

L'*acido solforico concentrato* carbonizza il metacinnamene, il quale sotto l'azione dell'*acido nitrico fumante* dà, svolgendo vapori rossi, un prodotto di dissoluzione, da cui l'acqua separa a precipitato una sostanza resinoforme che rappresenta un prodotto di sostituzione, il *nitrometacinnamene* (resè). L'*acido nitrico ordinario* invece agisce appena, anche al calore della ebollizione, sul metastirolene.

L'*idrato di potassa* al calore lo trasforma in cinnamene.

Cinnamene ed alogeni. — Ci è nota l'azione dell'*iodo* sul cinnamene; quanto al *cloro* ed al *bromo*, essi si fissano direttamente sull'idrocarburo per produrre

1° Il *bromuro di cinnamene*, $C^{8}H^{8}Br^{2}$. Si ottiene ogniqualvolta a contatto dell'idrocarburo si ponga il metalloide, rettificando in seguito il prodotto per successive cristallizzazioni nell'alcole. È solido, insolubile nell'acqua, solubilissimo però nell'alcole e nell'etere, dai quali vincoli si deposita, per evaporazione, cristallizzato in aghi.

La soluzione eterea, esternata a caldo, lascia precipitare il bromuro di cinnamene sotto forma d'un liquido oleoso, il quale, per una forte ecoma, si consolida e cristallizza.

Ha un odore sui generis non disgraziato; il suo vapore provoca la lacrimazione. Fonde a 67°, rimanendo sovente volta liquido fino a 30°, perchè non venga smosso, nel qual caso si solidifica. L'idrato di potassio agendo in soluzione alcoolica sul bromuro di cinnamene toglie idrogeno ed una parte del bromo. Il residuo è il *bromocinnamene* della formola $C^{8}H^{7}Br$. Si ammette che l'alcali a impadronisca del bromo del gruppo etilico, che le metamorfosi di decomposizione del cinnamene mostrano mutare in

questo idrocarburo, mentre l'altro atomo del bromo rimarrebbe unito al gruppo benzina dell'idrocarburo stesso, rendendosi latente ed irreperibile.

2° *Cloruro di cinnamene*, $C^{18}H^{8}Cl^{8}$. — Questo composto è dato dall'azione diretta del cloro sul cinnamene. È un liquido oleoso, che il calore decompone e sdoppia in acido cloridrico ed in un prodotto clorurato, puro oleoso.

Il cloruro di cinnamene trattato con uno scaldo di potassa caustica perde, nettamente al bromuro, acido cloridrico, e si *riduce* in *clorocinnamene*, $C^{18}H^{7}Cl$.

Laurent accenna all'esistenza di un *cloruro di cinnamene dicloruro*, $C^{18}H^{8}Cl^{2}.Cl^{6}$, ottenuto facendo agire il cloro in grande eccesso sul cinnamene. Questo prodotto è però pochissimo conosciuto.

Nitrocinnamene, $C^{18}H^{7}(AzO^{4})$ (ou *nitrostirolene*, *nitrostirole*). — Parlando dell'azione dell'acido azotico fumante sul cinnamene, avvertiamo che si ottiene questo composto nitrico. Infatti

$$\underbrace{C^{18}H^{8}}_{\text{cinnamene}} + \underbrace{AzHO^{6}}_{\text{ac. nitrico}} = \underbrace{C^{18}H^{7}(AzO^{4})}_{\text{nitrocinnam.}} + \underbrace{HO}_{\text{acqua.}}$$

Ora, basta far bollire una delle due sostanze fino a che il liquido per raffreddamento si consolidi, lavare a più riprese con acqua fredda, e da ultimo bollire pure con acqua la massa resinoide, perchè se n'abbia il *nitrocinnamene* puro, il quale è solubile nell'alcole, da cui si distacca per evaporazione, cristallizzando in grossi prismi. Ha l'odore di cannella e provoca la lacrimazione. Esercita sulla pelle un'azione disorganizzatrice che non tarda a manifestarsi sotto forma di una vescica assai dolorosa.

Nitrometacinnamene (ou *nitrometastirolene*, *nitrodracenile*, *nitrometastirole*). — Questo composto, insieme col nitrocinnamene, si deposita in forma di massa bianca, squagliata, quando si distilla con acqua il prodotto dell'azione dell'acido nitrico fumante sul metacinnamene.

Essicato è in polvere amorfa, inodora, insipida, che l'acqua, l'alcole, l'etere non dissolgono, e gli acidi, non che gli alcali caustici, non alterano sensibilmente. Riscaldato si decompone con debole esplosione. Distillandolo con calce caustica subisce una decomposizione complessa; abbandona, cioè, una forte quantità di carbone, mentre dà luogo a svolgimento di ammoniaca ed alla produzione di un liquido oleoso bruno, contenente della *fenilammina* (anilina). L'acido nitrico non esercita, anche a caldo, alcuna azione sul dracenile.

CINNAMICA ALDEIDE. *Vedi* CINNAMILE (IDRURO DI).

CINNAMICA ANIDRIDE (ou *cinnamato di cinnamile*, *cinnamato cinnamico*) (*chim. gen.*). — Facendo agire tra loro 5 parti di cinnamato di sodio ed 1 p. d'oxicloruro di fosforo, al calore, si ottiene l'anidride cinnamica $C^{18}H^{16}O^{4}$ $\left.\begin{matrix}C^{9}H^{7}O\\C^{9}H^{7}O\end{matrix}\right\}O$, che, lavata con acqua fredda, poi con una soluzione di carbonato di soda ed essiccata, cristallizza nell'alcole.

Gerhardt la produsse egualmente dalla reazione del *cloruro di cinnamile* (vedi) sull'essalato neutro di potassa. L'acido cinnamico anidro si deposita per raffreddamento dalla sua soluzione alcolica sotto l'aspetto d'una materia bianca cristallina, costituita di aghi microscopici, è insolubile nell'alcole a freddo, fusibile a 127°, e l'acqua bollente lo sdoppia in acido idratato

$$\underbrace{C^{18}H^{16}O^{4}}_{\text{anidride cinnamica}} + HO = \underbrace{2\left(\begin{matrix}C^{9}H^{7}O\\H\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{ac. cinnamico idr.}}$$

L'anidride cinnamica può lasciar sostituire un atomo del proprio radicale da un atomo di radicale degli acidi acetico, benzoico e nitrico, per produrre delle *anidridi copulate*, fra cui le principali e meglio studiate sono

1° L'*acido acetocinnamico anidro*, di cui sono sinonimi *anidride acetocinnamica*, *acetato di cinnamile* e *cinnamato d'acetile*, di cui si tenne parola a pag. 60 del vol. I.

2° L'*acido cinnobenzoico anidro* ed *acido benzocinnamico anidro*, *anidride benzocinnamica*, *benzoato di cinnamile*, *cinnamato di benzoile*, ecc., di cui vedi a pag. 124 del vol. III.

CINNAMICI ETERI o CINNAMATI ALCOLICI (*chim. gen.*). — *Cinnamato di benzile* od *etere benzilcinnamico*, $C^{18}H^{16}O^{4}=\left.\begin{matrix}C^{9}H^{7}O\\C^{7}H^{7}\end{matrix}\right\}O$. — Questo composto abbe altresì nome di cinnamena. Plantamour lo scoprì (1838) nel balsamo nero del Perù, Fremy e Deville lo trovarono in piccola quantità nel balsamo del Tolù. La sua natura chimica venne stabilita da Scharling.

La cinnamena si prepara saponificando il balsamo del Perù con un eccesso di potassa caustica. La soluzione acquosa del prodotto, riscaldata, si suddivide, dopo pochi minuti, in due strati, di cui il superiore è un olio rosso giallastro, che, raccolto, lavato a più riprese con acqua e distillato in una corrente di vapore di acqua surriscaldato (170 a 200°), fornisce la cinnamena, la quale è un liquido lattiginoso, spesso incoloro affatto, e che all'uopo si decolora per ripetuti trattamenti con alcole bollente, in cui è solubile, fino a che sia del tutto separata la materia resinosa di cui era imbrattata.

Un secondo processo consiste nel disciogliere in alcole a 36° il balsamo del Perù, e trattare il prodotto con soluzione alcolica di potassa fino a che siasi precipitata tutta la resina. Il liquido è commisto ad acqua: non tarda a formarsi lo strato oleoso giallo

leggiante di cinnamena, che raccolta è commista a petrolio rettificato; separata così del tutto la resina, si evapora il petrolio, dapprima al calore, poi al vuoto. La cinnamena così ottenuta contiene tracce di stiracina (vedi più oltre *Cinnamato di cinnile*), da cui si libera distillandola in alcole debole e sottoponendo la soluzione a bassa temperatura per qualche giorno, fino a che cessino di prodursi cristalli di stiracina (Fremy).

Finalmente la cinnamena si ottiene pura facendo bollire del balsamo del Perù con una soluzione di carbonato sodico, allo scopo di estrarre l'acido cinnamico. Il balsamo in tale operazione si separa in resina ed in olio bruno giallastro, il quale è raccolto e distillato, come s'è detto, col vapor acqueo per ridurlo a cinnamena pura. L'ossido di magnesio e quello di piombo potrebbero servire, secondo Simon, in luogo degli alcali, a separare la cinnamena dal balsamo del Perù.

La cinnamena, o cinnamato di benzile, è una sostanza oleosa, debolmente colorata, od incolora, dotata di molto potere rifrangente, d'un debole e grato odore, d'un sapore aromatico e forte. Si conserva a lungo ed in riposo ad una temperatura di —12° a —15°, senza che si converti, sebbene si consolidi a —12°: bolle a 305° e distilla senza alterarsi (Plantamour), e fra 340 e 350° distilla alterandosi parzialmente (Fremy e Berville). Unge permanentemente la carta. La sua densità, secondo Scharling, è 1,098 a 14° c. e 1,0925 a 25°. L'acqua la discioglie appena, l'alcole e l'etere in forti quantità. Essa è chimicamente neutra.

La cinnamena contiene (Scharling) 79,18 a 79,24 per 100 di carbonio, 6,56 a 6,03 d'idrogeno, e 14,26 a 13,72 d'ossigeno, numeri che conducono molto prossimamente alla formula $C^{18}H^{14}O^{2}$.

Metamorfosi della cinnamena. — A contatto prolungato dell'acqua questa sostanza si trasforma in altra cristallina, che le sembra isomera, la metacinnamena. Questa fonde fra 12 e 15°, concretandosi di nuovo; sciolta però nell'alcole non cristallizzerebbe più (Fremy). Kraut avrebbe provato che la metacinnamena del Fremy, anzichè essere un isomero della cinnamena, lo sarebbe della stiracina (vedi più oltre *Cinnamato di cinnile*). La cinnamena assorbe lentamente l'ossigeno, esposta per anni all'aria ed alla luce, acquista un odor rancido e reazione acida. Introdotta cinnamena solida in un tubo, chiuso poi alla lampada, si tramuta in capo ad un anno (Scharling) in una massa vischiosa, per poi farsi secca solida col tempo, convertendosi in una massa amorfa e diafana. La *distillazione* decompone, come s'è detto, parzialmente la cinnamena, se n'ha una materia resinosa ed un prodotto liquido che contiene una sostanza che differisce per composizione dalla cinnamena stessa.

L'*acido solforico concentrato* la resinifica (Fremy). Assorbe il *cloro* specialmente a caldo: per distillazione il prodotto fornisce una sostanza oleosa contenente del cloruro di benzoile. L'*acido nitrico* l'intacca energicamente al calore, generando una resina gialla ed una quantità rimarchevole d'olio di mandorle amare. Il *perossido di piombo* bollito con essa dà origine agli stessi prodotti dell'acido nitrico (Fremy). L'ammoniaca si combina direttamente alla cinnamena, il prodotto cristallizza (Plantamour). Mista a *solfuro di carbonio* e *potassa caustica* in polvere, si trasformerebbe in una massa salina che, secondo Scharling, conterrebbe dello *xantato* di potassa. Sciolta con un liscivio forte di potassa, svolge idrogeno, e produce cinnamato e benzoato di potassa. A freddo una soluzione concentrata di potassa la idroppa in cinnamato di potassa ed alcole benzilico:

$$\underbrace{C^{18}H^{14}O^{2}}_{\text{cinnamena}} + \underbrace{KHO}_{\text{idrato di potassa}} = \underbrace{C^{7}H^{8}O}_{\text{alcole benzilico}} + \underbrace{C^{9}H^{7}KO^{2}}_{\text{cinnamato di potassa.}}$$

Un'azione prolungata della potassa, in luogo di fornire alcole benzilico, produrrebbe benzoato di potassa e *toluene*, i quali prodotti condussero a ritenere l'alcole benzilico, ch'era ancora ignoto, come stiracina.

Plantamour, assoggettando la cinnamena all'azione di una soluzione alcoolica di potassa, ottenne, oltre ad acido cinnamico, un nuovo acido che egli designò per acido stiracinico o carbobenzoico, che forse non è che dell'acido benzoico impuro risultante dalla decomposizione dell'acido cinnamico per opera della potassa.

Cinnamato di cinnile (sin. *cinnamol-stirone*, *stiracina*, *etere cinnicinnamico*, $C^{18}H^{14}O^{2} = \left.\begin{matrix}C^{9}H^{7}O\\C^{9}H^{7}\end{matrix}\right\}O$). — Questo etere esiste formato nello stirace liquido e nel balsamo del Perù.

1° Si ottiene dallo stirace liquido, distillando questo balsamo con acqua per togliere il cinnamone, in seguito trattandolo con carbonato di sodio per liberarlo dall'acido cinnamico. Il residuo è una massa spugnosa, resinosa, contenente una materia oleosa che è la *stiracina*, e si ricava per semplice spremitura (Plantamour).

2° Fu proposto di lavare a molt'acqua, poi con alcole freddo, il residuo resinoso della distillazione dello stirace con soluzione di carbonato sodico, e di trattare in seguito la materia solida con una miscela di alcole ed etere nella quale la stiracina è solubilissima (Tael).

3° Lo stesso residuo resinoso digerito a lungo nell'alcole abbandona la stiracina impura. Wolf consiglia allora di precipitare la soluzione alcoolica bollente di questa con acetato di piombo, per eliminare

ogni traccia di resina, e fare a più riprese cristallizzare nell'alcole la stiracina che si ottiene per evaporazione.

4° La stirace liquida cede la stiracina operando altresì come segue. Macerata e digerita con 4 o 6 parti di un liscivio sodico, ed a temperatura che non sorpassi i 30° c., il residuo resinoso ed incolore che ne si riceva si tratta con alcole etereizzato. La soluzione viene decolorata con carbone animale ed abbandonata a sè lascia depositare i cristalli di stiracina pura (Hermann), in vece dell'alcole etereizzato, Rochleder propone come veicolo la benzina.

5° Il residuo resinoso delle stirace, esaurite con carbonato sodico, sottomesso alla distillazione con corrente di vapor acqueo scaldato a 180°, lascia passare un liquido lattiginoso bianco, che col tempo lo vuoi chiarire depone la stiracina solida, quasi perfettamente incolora, che cristallizza nell'alcole. È questo il processo che, giusta Scharling, darebbe i migliori risultati.

Qualunque di queste metodi venga impiegato, è certo che, per ottenere la stiracina affatto pura, occorre assoggettarla a ripetute cristallizzazioni, disciogliendola a 50° c. di temp. in 10 volte il suo peso d'alcole, ovvero in una miscela d'alcole e d'etere, ed infine nella benzina. La spontanea evaporazione all'aria di questi veicoli lascia il *cinnamato di cinnamile*, o *stiracina*, cristallizzato in prismi eleganti, incolori, aggruppati in fiocchi, privi affatto di sapore e di odore, insolubili nell'acqua, solubili negli accennati menstrui.

La stiracina fonde a 44° (Tuel e Scharling), ed a 36°, secondo Kopp, formando un liquido vischioso che rimane tale a lunga anche esposto ad una temperatura molto al disotto dei 28° c. Distilla, senza subire modificazione alcuna, in una corrente di vapor acqueo scaldato a 180° (Scharling). Accade a volte che dalle stirace, trattate nel suddescritto modo, venga ottenuta la stiracina sotto forma di liquida non cristallizzabile, ciò si avvera specialmente quando si stata a lungo in contatto cogli acidi nello scopo di liberarla dalle ultime tracce di soda.

Metamorfosi della stiracina. — *a*) Al contatto degli alcali caustici la stiracina si converte in una massa di granuli agglomerati.

b) Distillata con una soluzione alcoolica di idrato di potassa, si saponifica, vale a dire subisce lo sdoppiamento proprio degli eteri. I prodotti in cui si risolve sono lo *stirone* ed *alcole cinnamico* (vedi), ed il cinnamato di potassa.

$$\left.\begin{matrix}C^{18}H^{8}O\\C^{18}H^{9}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^{18}H^{8}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C^{18}H^{8}O\\K\end{matrix}\right\}O$$

cinnamato di cinnamile — potassa — alcole cinnamico — cinnamato di potassa.

c) Scaldata con acido nitrico la stiracina dà origine a varii prodotti, di cui i principali sono l'idruro di benzoile, l'acido cianidrico, gli acidi benzoico e nitrobenzoico.

d) L'*acido solforico concentrato* la converte in acido cinnamico ed in una sostanza bruna, che gli alcali disciolgono.

e) L'*acido solforico* e *perossido metallici* (Mn, Pb, ecc.) trasformano la stiracina in idruro di benzoile.

f) Coll'*acido cromico* genera dell'aldeide benzoica, dell'acido benzoico ed una materia resinosa.

L'azione de l'ossigeno sulla stiracina è identica a quella che esercita sull'acido cinnamico, infatti, non appena mutata l'alcole cinnamico (stirone) si tramuta in acido cinnamico, il quale a sua volta si ossida, dando origine a prodotti benzoici.

Cinnamato di etile (sin. *etere etilcinnamico*), $C^{18}H^{8}O^{4} = \left.\begin{matrix}C^{18}H^{8}O\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\}O$. — Questo composto si ottiene agevolmente quando si distilli una miscela di 4 parti di alcole assoluto e 2 p. di acido cinnamico con 1 p. di acido solforico, assoggettando il prodotto a replicate cohobazioni, rimane al fondo della storta una materia oleosa, che, agitata più volte con acqua, viene fatta digerire sul marmo.

Il liquido limpido ed incoloro che si riceva è l'etere cinnamico dell'alcole vinico, o cinnamato d'etile; denso ha 1,065 secondo Kopp, di peso specifico (1,13, Gerhardt) a 0° c. Bolle a 262° (Herzog), ed a 266°. La densità del suo vapore corrisponde a 6,537 a 291° c. (la densità calcolata di 2 vol. = 6,101).

Solubile a stento nell'acqua, lo è con facilità nell'alcole e nell'etere, gli alcali caustici lo saponificano molto agevolmente tramutandolo, cioè, in idrato d'etile e cinnamato alcalino, l'acido nitrico fumante agisce molto leggermente su di esso.

Cinnamato di metile (sin. *etere metilcinnamico*, ed *etere cinnamico dell'alcole metilico*),

$$C^{18}H^{8}O^{4} = \left.\begin{matrix}C^{18}H^{8}O\\C^{2}H^{3}\end{matrix}\right\}O.$$

Allorchè si sottoponga all'azione di un calor dolce una miscela di spirito di legno e d'acido cinnamico sovraccarica di vapore d'acido cloridrico, si ottiene, precipitandolo con acqua, un prodotto liquido che, raccolto, depurato dall'eccesso di alcole metilico colla evaporazione, e disidratato con cloruro di calcio, quindi ridistillato ad alta temperatura, rappresenta il *cinnamato di metile*, che è stesso, incoloro, d'un grato odore aromatico, di 1,106 di densità specifica, ed il quale bolle a 241° c. (Kopp).

CINNAMICO ACIDO (sin. *acido cinnamolico*) (chim. pur.). — Quest'acido si conosce così allo stato anidro (*anidride cinnamica* $C^{18}H^{8}O^{3}$), come idratato, $C^{18}H^{8}O^{4}$.

I processi per ottenere l'acido ordinario, o idratato, sono diversi, dappoichè, oltre all'usitato proce-

mate in diversi balsami (storace liquido, balsamo del Perù, balsamo del Tolù), può pure rappresentare un prodotto di sintesi, ond'è che la sua preparazione o si compie dalle indicate sostanze, od artificialmente.

Acido cinnamico dai balsami.

1° Dallo *storace liquido* — Lorchè si distilla questa materia balsamica nel modo opportuno per ottenere il *cinnamene* (vedi), l'avanzo della distillazione viene feltrato, ed il liquido, che contiene in forte quantità del cinnamato di sodio, si svapora a metà, poi si mesce ad acido cloridrico, od anche solforico. L'acido cinnamico si separa sotto forma di liquido che presto si concreta. Siccome non di rado, oltre al contenere una certa proporzione d'acido benzoico, esistente naturalmente nel balsamo, l'acido cinnamico trascina con sè delle materie colorate e resinoidi, così torna opportuno ridisciogliere con la minore quantità possibile di carbonato sodico, precipitarlo di nuovo cogli indicati acidi e sottoporlo a replicate cristallizzazioni, facendo uso dell'alcole come veicolo.

2° Dal *balsamo del Perù*. — Abbandonando a se stesso il balsamo nero, o liquido, del Perù, si forma col tempo un deposito, molto ricco in acido cinnamico. Raccolto questo deposito, si discioglie nell'alcole, e la soluzione concentrata viene messa entro un vaso di una certa profondità, e ricoperta d'uno strato d'acqua. In capo ad alcuni giorni si scorge la superficie di questo veicolo rivestita di cristalli d'acido cinnamico (Herberger). Kopp ha suggerito di emulsionare con latte di calce bollente così il balsamo bianco e solido, che il nero del Perù. Il liquido che si ricava per feltramento viene decomposto con acido cloridrico. I cristalli d'acido cinnamico vengono resi perfettamente puri con ripetute cristallizzazioni nell'alcole.

3° Dal *balsamo del Tolù*. — Questa sostanza viene bollita a lungo con una soluzione diluita di carbonato di sodio; la soluzione alcalina, che si trae per feltrazione, viene concentrata al calore ed in seguito commista ad acido idroclorico. L'acido cinnamico si separa in cristalli colorati in bruno da materie pirogenate e specialmente resinose. Si purifica trattandolo con ammoniaca diluita nel suo doppio volume d'acqua scaldata ad 80°. La resina rimane indisciolta, e dal liquido feltrato, contenente il cinnamato d'ammonio, si ricava, dopo opportuna concentrazione, l'acido cinnamico per opera dell'acido cloridrico. Un'ultima operazione per la quale il detto corpo si rende puro, consiste nel disseccarlo a 200°, sottoporlo a conveniente distillazione allo scopo di eliminare ogni traccia d'olio empireumatico, ed infine di cristallizzare nell'acqua bollente il residuo.

Acido cinnamico artificiale.

La sintesi dell'acido cinnamico veniva ottenuta dal Bertagnini col far agire a lungo tra di loro il cloruro d'acetile e l'essenza di mandorle amare ad una temperatura compresa fra 120 e 130°. S'ha svolgimento di gas acido cloridrico e nel residuo si riscontra l'acido cinnamico.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{cloruro di acetile}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{idrure di benzoilo}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{acido cloridrico}} + \underbrace{C^9H^8O^2}_{\text{acido cinnamico}}$$

Kraut essendo recentemente riescito a produrre un isomero dell'acido cinnamico, l'acido atropico, per azione della baryta sull'atropina, ha potuto accertarsi che l'acido artificiale del Bertagnini, lungi dall'essere un prodotto isomerico, è veramente dell'acido cinnamico.

Noteremo che la reazione del Bertagnini venne recentemente impiegata con profitto dal Barber e dal Fittig per ottenere la sintesi degli acidi omologhi al cinnamico, sostituendo al cloruro d'acetile gli omologhi di questo (cloruro di butirrile ecc.).

Swarts, facendo agire l'acido carbonico sul cinnamene sodico (C^9H^7Na), sarebbe riuscito ad ottenere l'acido cinnamico:

$$\underbrace{C^9H^7Na}_{\text{cinnamene sodico}} + \underbrace{CO^2}_{\text{anidride carbonica}} = \underbrace{C^9H^7NaO^2}_{\text{cinnamato di sodio}}$$

L'acido cinnamico che per azione degli alcali si risolve in acido benzoico ed acido acetico, con svolgimento d'idrogeno

$$\underbrace{C^9H^8O^2}_{\text{acido cinnamico}} + 2H^2O = \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{acido acetico}} + \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{acido benzoico}} + H^2$$

sembra che sia stato riprodotto da Hlasiwetz facendo agire in tubo chiuso alla lampada ed alla temperatura di 100° dal cloroacetone sul benzoato di bario. Della reazione darebbe conto l'equazione

$$\underbrace{(C^7H^5O^2)^2\overset{\cdot\cdot}{Ba}}_{\text{benzoato di bario}} + \underbrace{2(C^3H^3Cl)}_{\text{cloro-acetone}} = \underbrace{2C^9H^8O^2}_{\text{acido cinnamico}} + \underbrace{\overset{\cdot\cdot}{Ba}Cl^2}_{\text{cloruro di bario}}$$

Proprietà. — L'acido cinnamico assume la forma cristallina di prismi o di lamine talvolta voluminose, affatto incolore. I cristalli appartengono al sistema monoclino: ordinaria combinazione,

$$\infty P\ [\infty P\infty]\ \{P\infty\};$$

rapporto dell'ortodiagonale, clinodiagonale e l'asse

principale = 0,3674 : 1 : 1,494, inclinazione della rhombodiagonale (diagonale obliqua) sull'asse principale = 82°,58, clivatura perfetta parallelamente a [= Pao].

Il peso specifico dei cristalli d'acido cinnamico corrisponde a 1,195, fondono, secondo Glaser, a 134°, e secondo Bouchardat, a 137° c.

Dumas e Péligot verificarono che l'acido cinnamico bolle e distilla a 293°, il che, giusta le osservazioni di E. Kopp, avverrebbe fra 300 e 304°.

In tubo chiuso può essere riscaldato a 200° in bagno di paraffina, per parecchie ore, senza subire alterazione; epperò, se si compie lentamente la sua distillazione, ne accade, come abbiamo detto, lo sdoppiamento in cinnamone ed anidride carbonica, accompagnati non di rado da traccie di *stilbene* $C^{14}H^{12}$ (Howard).

Pochissimo solubile nell'acqua fredda, poco nella bollente e facilmente nell'alcole, manifestando reazione acida, l'acido cinnamico è monatomico (monovalente) o monobasico: la sua composizione e formola molecolare è rappresentata da $\left.\begin{matrix}C^{9}H^{7}O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Metamorfosi di decomposizione dell'acido cinnamico.

L'acido cinnamico, che dicemmo decomporsi a lenta distillazione in anidride carbonica e cinnamone, quando venga scaldato sovra lamina arroventata di platino, od alla fiamma d'una candela, brucia con fiamma fuligginosa (Bizio), senza un carbone acceso spande vapori che forzano alla lagrimazione.

1° Scaldato colla *barite* o *calce* caustica in eccesso, subisce una decomposizione parallela a quella degli acidi delle serie alcoliche omologhe ed eterologhe, posti in identiche condizioni: si risolve, cioè, in cinnamone ed anidride carbonica.

2° Coll'*anidride solforica*, non che coll'*acido disolforico*, genera un acido sollocopolato, l'*acido solfocinnamico* (vedi).

3° L'*acido nitrico fumante* converte l'acido cinnamico in acido nitrocinnamico, purchè la miscela venga tenuta fredda; nel caso opposto si svolgono vapori nitrosi, originandosi essenza di mandorle amare, acido benzoico e nitrobenzoico.

4° Distillato con *acido solforico* e *bicromato di potassa* l'acido cinnamico produce essenza di mandorle amare (Simon).

5° Bollito con *perossido di piombo*, oltre al formare del benzoato di questo metallo (Stenhouse), genera dell'essenza di mandorle amare.

6° Fuso con *idrato di potassa*, svolge idrogeno, produce acetato e benzoato di potassio. Secondo Chiozza, l'acido benzoico prodotto per azione dell'ossido di potassio di argento a traccie d'acido salicilico

$$C^{9}H^{8}O^{2} + 2KHO^{2} = C^{2}H^{3}KO^{4} + C^{7}H^{5}KO^{4} + H^{2}.$$

La potassa caustica in soluzione, anche al calore, non decompone l'acido cinnamico.

7° Quest'acido coll'*ipoclorito di calce* od anche con un misto d'acido cloridrico e clorato di potassio, o semplicemente per l'azione d'una corrente di cloro (operando su soluzione a caldo) genera un prodotto oleoso, liquido, ricco di cloro e non abbastanza studiato per conoscerne la composizione e costituzione chimica, il quale però si tramuta facilmente in *acido nitrocinnamico* per opera dell'acido nitrico bollente.

Il cloro a secco, agendo sull'acido cinnamico cristallizzato, oltre al indicato prodotto oleoso, forma dell'*acido clorocinnamico*.

8° L'*iodo* fuso con acido cinnamico dà una massa fluida color bruno, dalla quale, con acqua e bollitura prolungata per incaccare l'eccedenza dell'iodo, si ritrae dell'acido *iodocinnamico* cristallizzato. Contrariamente alla legge di Kekulé, verificata negli acidi grassi, per la quale non avverrebbe la sostituzione diretta dell'iodo all'idrogeno degli acidi organici, questo fenomeno trova la sua esplicazione nell'ipotesi che la sostituzione stessa abbia luogo all'idrogeno del gruppo benzoico di cui si ammette l'esistenza nel cinnamone.

9° Il *bromo*, allorchè agisce sul cinnamato d'argento, genera, per una reazione complessa, dell'acido *bromocinnamico* (Herzig) e del bromuro d'argento. Se però si porta la sua azione sull'acido cinnamico libero, avviene una fissazione di 2 at. di bromo con svolgimento di acido bromidrico, se si operò a caldo, e senza sviluppo di questo composto quando la reazione si effettua a freddo. L'acido bromocinnamico, od *acido cinnamico bibromurato*, ha per composizione $C^{9}H^{8}O^{2}Br^{2}$, cristallizza facilmente, fonde a 195°.

Glaser, che riescì recentemente ad ottenere il *monobromostirolo* (bromocinnamene $C^{9}H^{7}Br$), applicando la reazione di Swarts (acido carbonico e sodio) su questo prodotto, ne ritrovò un acido di grado di idrogenazione inferiore a quello dell'acido cinnamico, e la cui composizione conduce alla formola $C^{9}H^{6}O^{2}$; a tale composto, sebbene non abbia alcun corrispondente nella serie propilica, Glaser diè nome di *acido fenilpropiolico*, la cui formola di costituzione sarebbe $C^{6}H^{5}C{\equiv}C-CO^{2}H$, e dal quale composto lo stesso chimico (distillando a secco i fenilpropionati alcalino-terrosi) potè in seguito ottenere la *fenilacetilene*, od *acetonilbenzene* $C^{6}H^{5}C{\equiv}CH$, idrocarburo che starebbe all'acetilene nel rapporto medesimo in cui si trova lo stirolo coll'etilene. Frattanto Glaser assoggettando l'acido fenilpropiolico a metodica idrogenazione, n'ebbe la sua immediata trasformazione in $C^{9}H^{8}O^{2}$, senza passare per il gruppo intermediario, acido cinnamico. Questo nuovo prodotto,

che Schmidt denomina *acido cumarico* ed Erlenmeyer *acido cumaralico*, lo distinse dal Glaser col nome di *fenilpropionico*, e corrisponde ad acido cinnamico idrogenato, quindi all'*acido idrocinnamico*, il quale era già stato ottenuto per azione dell'idrogeno nascente sull'acido cinnamico stesso. Fittig e Kiesow hanno prodotto l'acido idrocinnamico o fenilpropionico, partendo dall'etilbenzine, trasmutando questa in cloruro (*cloruro fenilétilico*) il quale per successivi trattamenti con cianuro di potassio, potassa caustica ed acido solforoso abbandonò il detto acido. La sua costituzione sarebbe rappresentata da $C^6H^5-CH^2-CH^2-CO^2H$.

La soluzione acquosa, bollente, dell'acido idrocinnamico lo lascia precipitare per raffreddamento, sotto forma di aghi sottili; a freddo è un po' più solubile dell'acido benzoico, mentre lo è meno a caldo. Alcool ed etere lo sciolgono in tutte le proporzioni, e dalla soluzione eterea si separa in bei prismi. Fonde a 48°,5 (l'acido di Erlenmeyer fonde a 47°) laddove l'acido bromocinnamico differisce per alcuni caratteri chimici dall'acido cinnamico bromurato, ottenuto dall'acido idrocinnamico.

10° L'*idrogeno nascente*, oltre al fissarsi direttamente sull'acido cinnamico per produrre l'acido idrocinnamico (*fenilpropionico* di Glaser), può dare un altro prodotto $C^{18}H^{16}O^4$, che rappresenta dall'acido cinnamico in cui, in vece di due atomi di idrogeno, ne fissò quattro. Questo nuovo prodotto sarebbe omologo all'acido *terebentinico* $C^{16}H^{16}O^4$ ed all'acido *idrobenzoico* $C^{14}H^8O^4$ (Erlenmeyer ed Anschütz).

11° Il *pentacloruro di fosforo*, e secondo Béchamp altresì l'*ossicloruro*, reagendo sull'acido cinnamico, producono, giusta le ricerche di Cahours, dal cloruro di *cinnamile* (vedi).

12° Però, distillando il cinnamato di calcio con *formiato* dello stesso metallo, si ottenne l'aldeide cinnamica o idruro di cinnamile.

Notiamo che le reazioni riferite ai numeri 3, 5, 7 e 12 servono a riconoscere l'acido cinnamico e a distinguerlo dal benzoico.

L'acido cinnamico, al pari dell'acido benzoico ed antranilico, entro l'economia animale si trasmuta in acido ippurico, fatto che le teorie avrebbe potuto prevedere dal momento che per azione degli acidi si stesso acido cinnamico produce acido benzoico.

CINNAMICO ACIDO (PRODOTTI DI SOSTITUZIONE DEL) (*chim. gen.*) — *Acido bromocinnamico*, $C^9H^7BrO^2$. — Quest'acido si prepara facendo passare una corrente di bromo in vapore ed in eccedente nel cinnamato d'argento ben secco; il prodotto è trattato con etere, e la soluzione filtrata si evapora. Ne rimane un olio denso, quasi incoloro, che la potassa caustica discioglie solo in parte, il liquido alcalino ottenuto, addizionato di acido cloridrico, lascia lentamente precipitare l'acido bromocinnamico sotto forma cristallina. È probabile che la parte rimasta indisciolta dalla potassa rappresenti un bromuro di carbonio.

L'acqua decompone parzialmente l'acido bromocinnamico; i bromocinnamati sono pressochè solubili tutti, e senza alterarsi nell'acqua, e non vengono precipitati dai sali d'argento (Herzog).

Parlando dell'azione del bromo sull'acido cinnamico (vedi CINNAMICO ACIDO), dicemmo come si riescano a produrre due acidi bromurati, i quali differiscono tra di loro per alcuni caratteri specialmente chimici. Ora è saputo che da essi è dato ottenere due acidi monobromati, dei quali l'uno è distinto con α e porta la denominazione di acido bromocinnamico, $C^9H^7BrO^2$, ed è cristallizzato in aghi quadrangolari, fusibile a 120°, integralmente volatile, atto ad assorbire vapori di bromo, trasmutandosi nel composto $C^9H^7Br^2O^2$, che Glaser distinse col nome di acido *tribromofenilpropionico*, pur esso cristallizzabile nell'alcool in aghi appuntiti, e secondo denominato con β, isomero al primo, che cristallizza nel etere, ed è fusibile a 120° e si trasforma in questo per semplice distillazione. Assorbe pur esso il bromo, nelle identiche condizioni ed analoghe proporzioni. I due acidi α e β divergono pure tra loro nei prodotti salini con diverse origini, ed è tuttora ignoto a quale dei due corrisponda l'acido bromocinnamico di Herzog.

Acido clorocinnamico, $C^9H^7ClO^2$. — Si ottiene: 1° facendo gorgogliare una corrente di gas cloro entro una soluzione concentrata di acido cinnamico fatta nel carbonato sodico (Kopp), 2° decomponendo con potassa caustica la *clorostirolene* e *clorocinnamato di cinnile* (vedi). Nel primo caso si produce del *clorocinnamato di sodio*, ed in quest'ultimo una materia oleosa, molto ricca di *clorocinnamato di potassio*, il quale disciolto nell'acqua e trattato con acido cloridrico, lascia precipitare l'acido clorocinnamico. Questa sostanza, che è appena solubile nell'acqua fredda e molto più nella calda, si discioglie nell'alcool e nell'etere, da cui si separa cristallizzando in lunghi aghi sottili e brillanti. Non ha odore, fonde a 132° e ad a calore più forte si sublima senza alterarsi, il suo vapore produce la tosse. È un acido monovalente e monobasico e forma due sali metallici.

Clorocinnamati metallici. — Sono sali la cui composizione generale è $C^9H^6ClMeO^2$, in generale solubili nell'acqua, fra essi i principali sono:

1° Il *clorocinnamato d'ammonio*,

$$2C^9H^6ClAmH^4O^2 + aq.$$

che si ottiene direttamente sciogliendo l'acido cinnamico nell'ammoniaca; cristallizza in aghi sotto forma di arborescenza, 2° il *clorocinnamato d'argento*, $C^9H^6ClAgO^2$, il quale si precipita dalle sue soluzioni in aghi sottili, che annerisce alla luce;

3° Il *clorocinnamato di bario*, $2(C^{18}H^{8}ClO^{4})\overset{\cdot\cdot}{Ba}+aq$, che si produce per doppia decomposizione, ed è una polvere bianca che l'acqua bollente discioglie e abbandona per raffreddamento, cristallizzare in pagliette ed in prismi lucenti. 4° Il *clorocinnamato di calcio*, la di cui composizione è $2(C^{18}H^{8}ClO^{4})\overset{\cdot\cdot}{Ca}$, e si prepara come il sale di bario, col quale divide molti caratteri, e n'è un po' meno solubile; 5° il *clorocinnamato di potassio* è in forma di fiocchi e in fogliette perlacee.

Clorocinnamati alcalici di cui il più studiato è il *Clorocinnamato di cinnile e clorostirazene*, $C^{18}H^{8}ClO.C^{18}H^{8}O$. $C^{18}H^{16}ClO^{2}$. — Il cloro agendo sulla stirazina (vedi *Cinnamato di cinnile*) la converte in una sostanza vischiosa, di sapore molto acre e di un odore che richiama quello del così detto balsamo di capaibe. Questo prodotto, che l'acqua non discioglie, è solubile a caldo nell'alcole e nell'etere, dai quali si separa in istato amorfo. La sua costituzione assomiglia quella di un etere (etere cinnicloracinnamico), permette di supporre, come in realtà accade, che gli alcali lo saponifichino. La potassa infatti lo decompone, se n'ha un olio clorurato e dell'acido clorocinnamico, unitamente a cloruro di potassio. Distillata la stirazina in una corrente di cloro, genera un composto clorurato liquido, ed un acido clorurato che cristallizza a forma cristallizzabile, la composizione degli indicati prodotti non venne pertanto studiata (Kopp).

Acido nitrocinnamico, $C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}$. — Questo composto si produce facendo agire l'acido nitrico (3 parti) non concentrato, e privato in antecedenza dai vapori nitrosi, sull'acido cinnamico (1 p.) ovvero anche trattando lo stirone (vedi CINNAMICO ALCOOL) con acido nitrico. Wolf ha suggerito, nell'uno e nell'altro caso, di aggiungere una alla miscela, allo scopo di decomporre, man mano che si producono, i composti nitrosi. La temperatura a cui si opera vuol essere compresa fra 40 e 60°. L'acido cinnamico a poco a poco si discioglie senza svolgimento di gas, e dalla dissoluzione non tarda a lasciar depositare l'acido nitrocinnamico sotto forma di cristalli che, lavati con acqua, per togliere l'eccesso di acido nitrico, quindi sciolti nell'alcole bollente e cristallizzati sono di nuovo lavati con alcole freddo (Hutscherlich).

L'acido nitrocinnamico è in minuti cristalli d'una tinta debolmente gialla; fusibile a 270° c. in un liquido che per raffreddamento cristallizza, è quasi insolubile nell'acqua fredda, pochissimo nella bollente, 227 parti d'alcole assoluto, alla temperatura di 20° c. disciolgono una parte di questo; è quindi meno solubile nell'alcole dell'acido cinnamico stesso, del benzoico e del nitrobenzoico. L'acido cloridrico bollente, secondo Hutscherlich, lo discioglie senza alterarlo. Chiozza trovò che per l'azione del solfuro di ammonio subisce una parziale riduzione, generando il *carbostiriile* (vedi). È inattaccabile dagli alcali, sebbene ne sia acido debole, svolge l'acido carbonico dai carbonati. È monovalente o monobasico.

Nitrocinnamati metallici. — Questi sali deflagrano ed esplodono a distillazione secca, i sali pesanti ed alcalinoterrosi sono solubili, quelli di altri metalli insolubili nell'acqua. La loro composizione (facendo Me l'atomo d'un metallo monovalente) corrisponde a $\left.\begin{matrix}C^{18}H^{7}(AzO^{4})O\\ Me\end{matrix}\right\}O$

Nitrocinnamato d'ammonio. — Si ottiene saturando l'acido nitrocinnamico con ammoniaca, il prodotto è solubile nell'acqua, e per azione del calore abbandona ammoniaca. Le sue soluzioni hanno la proprietà di precipitare i sali di calcio, stronzio e magnesia, purchè i liquidi siano concentrati.

Nitrocinnamato d'argento $C^{18}H^{7}(AzO^{4})AgO^{4}$. — Si ha per doppia decomposizione sotto forma d'un precipitato polverulento, color bianco giallognolo, non solubile nell'acqua e che insidiato si decompone producendo argento metallico.

Nitrocinnamato di bario.

$$2(C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4})\overset{\cdot\cdot}{Ba}+3aq.$$

Viene preparato per la doppia decomposizione in liquidi bollenti, dai quali per raffreddamento si separa cristallizzato in aghi colorati in giallo, e spesso aggruppati a stella.

Nitrocinnamato di calcio,

$$2(C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4})Ca+3aq.$$

Si precipita sotto forma di grani colorati debolmente in giallognolo, conglomerati ed aventi un aspetto cristallino.

Nitrocinnamato di magnesia,

$$2(C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4})\overset{\cdot\cdot}{Mg}+3aq.$$

Cristallizza in aghi giallognoli, discretamente solubili nell'acqua, specialmente a caldo.

Nitrocinnamato di mercurio. $(C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4})^{2}\overset{\cdot\cdot}{Hg}_{2}$. — Mescendo soluzioni bollenti di nitrocinnamato alcalino e sublimato corrosivo, se n'ha per precipitazione questo sale, che ha l'aspetto d'una massa bruna ed è amorfo. Dalle acque madri si separano lentamente dei cristalli che si aggruppano ad una leggera e voluminosa arborescenza, costituiti, a quanto sembra, da un doppio sale della composizione

$$2(HgCl.2C^{18}H^{7}(AzO^{4})O^{4}\overset{\cdot\cdot}{Hg})+3aq.$$

Nitrocinnamato di potassio, $C^{18}H^{7}(AzO^{4})KO^{4}$. — L'acido nitrocinnamico e la potassa caustica, messi in contatto, generano questo sale, che per evaporazione dei liquidi cristallizza in gruppi mamellonari. Da una soluzione bollente, sicchè, precipita sotto forma d'aghi prismatici.

Nitrocinnamato rameico — Ha l'aspetto d'un voluminoso precipitato azzurrognolo, che si fa capo esposto all'aria. Commisto a sabbia e distillato, si risolve in acido benzoico, nitrobenzina e cinnamone, dotato dell'odore caratteristico dell'essenza di cannella.

Nitrocinnamato di sodio. — Ha la stessa composizione e si prepara nell'analogo modo del nitrocinnamato di potassio, al quale somiglia pei caratteri fisici.

Nitrocinnamato di stronzio,

$$[C^{18}H^{6}(AzO^{4})O^{4}]\overset{\prime\prime}{Sr}+5aq.$$

Può essere ottenuto per doppia decomposizione e si offre sotto l'aspetto di piccoli cristalli giallognoli aggruppati in noduli mammellonati. È mediocremente solubile nell'acqua fredda.

Nitrocinnamati alcolici od eteri nitrocinnamici. Fra essi i meglio noti sono il

Nitrocinnamato d'etile, od *etere etilnitrocinnamico*, la cui composizione ha $C^{11}H^{11}AzO^{4}$ di formola grezza, corrispondente a $C^{9}H^{6}(AzO^{4})O\ OC^{2}H^{5}$.

Quando si faccia bollire alcune ore una miscela di alcole (20 p.) e d'acido nitrocinnamico (1 p.) addizionata d'acido solforico, ovvero anche si distilli, etere etilcinnamico misto ad acido nitrico concentrato, se ne ritrae un liquido il quale, man mano che si raffredda, lascia precipitare cristalli prismatici di nitrocinnamato d'etile, fusibili a 130° c. e decomponibili a 300°. Gli alcali e specialmente la potassa al calore dell'ebollizione tramutano questo etere in acido nitrocinnamico, che resta combinato col metallo e coll'alcole.

Nitrocinnamato di metile (sin. *etere metilnitrocinnamico*), $C^{10}H^{9}AzO^{4}=C^{9}H^{6}(AzO^{4})(CH^{3})O^{4}$. — Kopp l'ha ottenuto facendo bollire una miscela d'acido nitrocinnamico e di spirito di legno (idrato di metile) in presenza o del vapore d'acido muriatico, o dell'acido solforico. Il prodotto, che da prima si fa viscido, poi ridiviene liquido, rendendosi bruno; abbandona all'etere una materia cristallina, che, compressa fra carta bibula, si depura mediante cristallizzazioni ripetute nell'alcole. La forma dei cristalli del nitrocinnamato di metile è di piccoli aghi oblunghi, delicati, moderatamente odorosi e solubili nell'etere e spirito di vino, a 161° c. si fondono in liquido incolore che, per raffreddamento, si consolida in una massa cristallina. A 200° si sublima in cristallini appiattiti ed iridescenti, bolle presso a poco alla stessa temperatura. Uno scioglie alcoleo di solfidrato d'ammonio discioglie quest'etere, che produce un liquido rosso, che imbrunisce, ed al calore dell'ebollizione lascia precipitare in abbondanza dello zolfo cristallizzato.

Prodotti di riduzione dell'acido nitrocinnamico.

Carbostirile. — Quando si discioglie dell'acido nitrocinnamico nel solfidrato d'ammoniaca, e la miscela si porta all'ebollizione, si produce, a termine di qualche tempo, un abbondante deposito di zolfo; la riduzione riesce completa impiegando una sufficiente proporzione di solfidrato. Allorchè la reazione è terminata, se si sovrassatura il liquido con acido cloridrico, se n'ha un prodotto fortemente colorato, per una resina sciolta da questo acido, il quale prodotto, feltrato, lentamente evaporato a calor mite, fornisce in breve cristalli di una sostanza denominata *carbostirile*.

Questi cristalli essendo insudiciati di materia resinosa, richiedono nuove e replicate depurazioni con acqua bollente.

Il *carbostirile*, la cui composizione corrisponde a $C^{9}H^{7}AzO$, si presenta sotto forma di belli aghi setacei, incolori, solubili assai nell'acqua bollente e più ancora nell'alcole e nell'etere. Al calore fonde in un liquido che per raffreddamento si concreta in una massa cristallina; a temperatura elevata si sublima in aghi brillanti.

Come si scorge, differisce dal gruppo da cui deriva per tre atomi di ossigeno che ha perduti. È probabile, secondo l'avviso del Chiozza, che il carbostirile non si produca direttamente, ma che, nella azione del solfidrato d'ammoniaca sull'acido nitrocinnamico, si generi da prima dell'acido ammidocinnamico, il quale perdendo acqua si converta nel carbostirile.

$$1^{\circ}\ \underbrace{C^{9}H^{7}(AzO^{4})O^{4}}_{\text{ac. nitrocinnamico}} + \underbrace{3H^{2}S}_{\text{idrog. solforato}} = \underbrace{C^{9}H^{9}AzO^{3}}_{\text{ac. ammidocinn.}} + \underbrace{(H^{2}O)^{2}}_{\text{acqua}} + \underbrace{3S}_{\text{zolfo}}$$

$$2^{\circ}\ \underbrace{C^{9}H^{9}AzO^{3}}_{\text{ac. ammidocinn.}} = \underbrace{H^{2}O}_{\text{acqua}} + \underbrace{C^{9}H^{7}AzO}_{\text{carbostirile}}$$

Il carbostirile si discioglie con facilità nell'acido cloridrico diluito, senza contrarre combinazione; insolubile nell'ammoniaca, è solubilissimo nella potassa concentrata. L'acido solforico ordinario lo discioglie inalterato a caldo, e l'ammoniaca lo precipita dal prodotto sotto forma cristallina. Bollito con ossido d'argento dà un composto insolubile anche nell'acqua bollente e che gli acidi decompongono, isolando il carbostirile.

Coll'idrato di potassa, al calore, non involge ammoniaca, ma bensì una sostanza oleosa che si ritiene un alcali, la *stirilina* od *ammidostirolo* $C^{9}H^{9}Az$

(Chiozza). Il carbostirile non agisce nè come acido, nè come base.

Dietro le ricerche di Beilstein e Kuhner, quando si tenti la riduzione dell'acido ortocumamico, con lo stagno e l'acido cloridrico, si produrrebbe un cloruro doppio di stagno e di acido ammidocinnamico. Separato il metallo coll'acido solfidrico, digerito il prodotto con ossido d'argento per levarne il cloro, rimane l'acido ammidocinnamico, che si combina con facilità agli acidi e bollito con alcali genera una materia resinoide, colorata in giallo, la quale per distillazione a secco dà origine a carbostirile.

Bayer ed Emmerling, ossidando l'acido nitrocinnamico con 10 volte il suo peso di potassa e di limatura di ferro, fino alla fusione dell'alcali, sono, non ha guari, riusciti a formare l'*indolo* (vedi).

Acido ortocumamico anidro (ex. *Anidride ortocumamica*) — Chiozza avrebbe ottenuto questo composto facendo agire l'acetoluro di fosforo sul ortocumamato di potassa. È solido, fusibilissimo, poco solubile nell'etere, molto avido dell'umidità. A contatto dell'alcole si trasmuta in *ortocumamato di etile*.

Acido solfocinnamico, $C^{18}H^{10}SO^{6} + 2aq$ — Versando acido solforico, in proporzione non eccedente, sull'acido cinnamico, una parte di quest'ultimo rimane inalterata e precipita di nuovo coll'acqua. Se però si mette 1 p. di acido cinnamico in contatto di 8 a 12 p. di acido solforico fumante (la cui densità sia compresa tra 1.92 ed 1.871), non avviene più deposito di acido cinnamico per addizione d'acqua. La quale vuole la miscela si riscalda, e la combinazione si effettua senza sviluppo di acido solforoso. Saturato il prodotto con carbonato di bario e, dopo la filtrazione, decomposto il liquido con acetato di piombo, e quest'ultimo con acido solfidrico, si ha l'acido solfocinnamico, il quale si vuota si concreta in una massa amorfa igrometrica, molto solubile nell'acqua e nell'alcole, e la cui soluzione alcoolica lo abbandona cristallizzato in prismi allungati contenenti 3 molec. d'acqua di cristallizzazione. La sua dissoluzione precipita il solfocinnamato di piombo, il nitrato mercuroso e, più lentamente, il cloruro di bario.

L'acido solfocinnamico è bivalente (bitomico) e bibasico, donde ne viene che esso può dare origine sui metalli a *solfocinnamati acidi* $C^{9}H^{7}Me\,SO^{6}$ e *solfocinnamati neutri* $C^{18}H^{14}Me^{2}SO^{6}$.

I solfocinnamati sono soli la maggior parte solubili nell'acqua. Gli alcalini ed i terrosi forniscono per azione del calore dei solfati o dei solfiti. Per calcinazione lasciano un residuo, da cui gli acidi svolgono idrogene solforato.

Solfocinnamato d'argento. — È un sale neutro, $C^{18}H^{12}Ag^{2}SO^{6}$, si ottiene mescolando, in opportune proporzioni, solfato d'argento e solfocinnamato di bario. Il liquido di filtrazione va evaporato fino ad un certo punto ed a temperatura assai mite, a bagno di sabbia, poi nel vuoto. Se n'ha un prodotto amorfo, grigiastro e brillante, una rapida concentrazione a fuoco vuole la rappresentare questo sale in una massa gelatinosa, spengendo il calore, il sale si decompone e si riduce.

Solfocinnamato di bario. — Il sale neutro ha per formola $C^{18}H^{12}SO^{6}Ba + H^{2}O$. Si ha mettendo in contatto carbonato di bario ed acido solfocinnamico, il prodotto è pressochè insolubile nell'acqua. Scaldandolo in tubicino di vetro svolge un odore che somiglia a quello dell'essenza di cannella, trattato con acqua acidulata per acido solforico, perde una parte del metallo, e si trasmuta in *solfocinnamato acido di bario* della composizione $(C^{18}H^{13}SO^{6})^{2}Ba + 2aq$, che cristallizza in aghi eleganti, inalterabili all'aria, un po' solubili nell'acqua e nell'alcole, che a 100° perdono il loro splendore, rendendosi neutri, si dissolgono con facilità nell'ammoniaca, depositando in seguito cristalli prismatici, i quali svolgono, all'aria, ammoniaca e perdono acqua.

Solfocinnamato di potassio. — Con è naturale, si conoscono due sali di questo metallo. Il *solfocinnamato neutro* $C^{18}H^{12}K^{2}SO^{6}$ che è ottenuto decomponendo il sale di bario col solfato di potassio, ed è una sostanza amorfa, molto solubile nell'acqua, il *solfocinnamato acido*, $C^{18}H^{13}KSO^{6}$, che si produce trattando il sale neutro con acqua acidulata di acido cloridrico. Dessa è poco solubile, e cristallizzano in aghi microscopici agglomerati tra loro.

CINNAMICO ALCOLE (ex. *Stirone, Stirolene, Alcole cinnamico, Idrato di cinnamile, di cinnamolo e di stirile, Alcole stirolico, Alcole stiracico, Peruvina*).

Composizione, $C^{18}H^{10}O$ $\left.\begin{matrix}C^{9}H^{9}\\H\end{matrix}\right\}O$ (chim. gen.). — Nel 1830, Simon, eliminando la stirolina (vedi *Cinnamato di cinnamile* a pag. 488) dagli stoli, ne trovò un corpo con dovo nome di *stirone*, e che Toel disse *stirone*, fino a che le sperienze di Strecker, confermate dalle ricerche analitiche dei Wolf, condussero a riguardare questo prodotto come un alcole speciale, l'*alcole cinnamico* o *cinnamico*.

L'alcole cinnamico può essere sostituito all'alcole benzoico e cuminico ottenuto

1° Trattando l'aldeide cinnamica con una soluzione alcoolica di potassa caustica (Limpricht).

2° Distillando con precauzione una miscela di stirolina e potassa o soda caustica o soluzione concentrata. Il liquido lattiginoso che se ne ritrae, saturato con cloruro di sodio, lascia separare una materia bianca, cremosa, che a poco a poco si raccoglie alla superficie sotto forma d'un liquido oleoso che più tardi si concreta (Toel).

3° Wolf propone di trattare la stirolina con uno

scielto alcoolico di potassa, al calore dell'ebollizione. Il prodotto commisto ad acqua lascia precipitare l'alcole cinnamico con traccie di stiracina inalterata, da cui si separa per distillazione.

Lo stirone, od alcole cinnamico, o cinnamico, si presenta cristallizzato sotto forma di eleganti aghi setacei, dolci al tatto, e spandenti un grato odore di giacinto. È fusibile a 33°, secondo Toel, ed anche al calore della mano (Wolf), ed è integralmente volatile a temperatura più elevata.

Appena solubile nell'acqua, si discioglie con facilità nell'alcole, nell'etere, nel cinnamene e negli olii tanto fissi che volatili. La sua dissoluzione nell'acqua bollente si rende, raffreddandosi, lattiginosa, col tempo si rifà limpida, ed in allora si scorgono in copia formati i cristallini aghiformi di alcole cinnamico.

Metamorfosi dell'alcole cinnamico. — Sotto l'azione de' *corpi ossidanti*, lo stirone si converte in aldeide cinnamica ed acido cinnamico (Strecker). Ciò si ottiene appunto distillandolo in contatto d'una miscela di biossido di manganese e di acido solforico.

L'*acido cloridrico* agendo sull'alcole cinnilico alla temperatura di 100°, fornisce una sostanza oleosa, che lavata a lungo colla soda e disseccata sul cloruro di calcio, e distillata nel vuoto, od in un'atmosfera di gas inerte, corrisponde alla formola C^9H^9Cl. Questo composto è l'*etere cinnamicloridrico* o *cloruro di cinnile*, liquido oleoso, giallognolo, che non si consolida a — 19°, e che possiede un odore che rammenta simultaneamente quello dell'essenza di cannella e di anici.

L'*ioduro di fosforo* esercita sullo stirone un'azione corrispondente a quella dell'acido cloridrico. Infatti si ricava una sostanza oleosa molto consimile al cloruro di cinnile, che distilla completamente col vapor acqueo, e la cui composizione risponde alla formola C^9H^9I, che quindi è l'*etere cinnamiliodidrico* o *ioduro di cinnile*.

Il *cianuro di potassio*, reagendo alla temperatura di 100° a lo vaso chiuso sull'alcole cinnilico, produce il *cianuro di cinnile*, ch'è un prodotto liquido, oleoso, molto solubile nell'etere e poco nell'alcole. L'idrato di potassio non fornisce da questo cianuro l'acido omologo del cinnamico; la quale vece sviluppa ammoniaca e dà origine ad una sostanza resinoide.

Il *solfidrato di potassa*, scaldato con cloruro di cinnile, genera per doppia decomposizione il *mercaptano cinnilico*, o *solfidrato di cinnile* $= C^9H^{10}S$, sostanza oleosa, molto spessa, e che non è distillabile:

$$\underbrace{HKS}_{\text{solfidrato di potassio}} + \underbrace{C^9H^9Cl}_{\text{cloruro di cinnile}} = \underbrace{KCl}_{\text{cloruro di potassio}} + \underbrace{C^9H^{10}S}_{\text{mercaptano cinnilico.}}$$

Allorchè si sottopone ad un calore di 100° una miscela di alcole cinnamico e di acido borico anidro, si ottiene la eterificazione del primo.

$$\underbrace{(C^9H^{10}O)^2}_{\text{alcole cinnamico}} - \underbrace{H^2O}_{\text{acqua}} = \underbrace{C^{18}H^{18}O}_{\text{etere cinnilico.}}$$

Il prodotto è l'*ossido di cinnile*, od *etere cinnilico* $(C^9H^9)^2O$, ed ha l'aspetto d'un olio denso, color giallo chiaro, di odore di essenza di cannella, e d'un peso alquanto superiore a quello dell'acqua. La distillazione lo decompone.

L'etilato di sodio ed il cloruro di cinnile, fatti agire tra loro, producono l'*etere misto di cinnile e di etile*, od *ossido di cinnil-etile*, $C^{11}H^{14}O = (C^9H^9)(C^2H^5)O$. Questo etere, ch'è poco noto, possiede la forma di liquido, e può essere distillato a temperatura elevata, senza che si decomponga.

CINNAMILE E SUOI DERIVATI (*chim. gen.*). — Così denominato il radicale residuo monovalente (monatomico) dell'acido cinnamico, e suoi derivati.

Tutti quanti i composti che fanno parte della così detta *serie cinnamica* o sono derivati di questo radicale, o ne rappresentano un prodotto di sostituzione. — I principali gruppi della serie stessa sono.

Tipo $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

1° — $C^9H^7O.Cl$ . . . . . *cloruro di cinnamile.*
2° — $C^9H^7O.CAz$ . . . . . *cianuro* »
3° — $C^9H^7O.H$ . . . . . *idruro* » (aldeide).
4° — $C^9H^6Cl^4O.H$ . . . . . » *di tetraclorocinnamile* (clorocinnosa).

Tipo $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

5° — $C^9H^7O.H.O$ . . . . . *idrato di cinnamile* (acido cinnamico).
6° — $C^9H^7BrO.H.O$ . . . . . » *bromocinnamile* (acido bromocinnamico).
7° — $C^9H^7ClO.H.O$ . . . . . » *clorocinnamile* (acido clorocinnamico).
8° — $C^9H^6(AzO^2)O.H.O$ . . . » *nitrocinnamile* (acido nitrocinnamico).
9° — $(C^9H^7O)^2O$ . . . . . *ossido di cinnamile* (anidride cinnamica).
10° — $C^9H^7O.C^2H^3O.O$ . . . . » » *ed acetile* (anidr. acetocinnam.).
11° — $C^9H^7O.C^7H^5O.O$ . . . . » » *e benzoile* (anidr. benzocinnam.).
12° — $[C^9H^6(AzO^2)O]^2O$ . . . » *nitrocinnamile* (anidride nitrocinnam.).

$$\text{Tipo Az}\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

13ª — $C^9H^7O.H^2Az$ . . . . *cinnammide.*
14ª — $C^6H^5.C^9H^7O.HAz$ . . . . *cinnanilide* (fenilcinnammide).
15ª — $C^9H^7O.C^6H^4(AzO^2)O.HAz$ *cinnitranisidina* (nitroanisilcinnammide).

I composti del cinnamile sono strettamente collegati con quelli del *benzoile* (*vedi*), per ossidazione si tramutano con facilità in idruro di benzoile ed acido benzoico. Abbiamo visto che l'acido cinnamico, scaldato con eccesso d'idrato di potassio, si risolve in acido acetico ed acido benzoico, con sviluppo d'idrogeno.

Cloruro di cinnamile, $C^9H^7O.Cl$. — Questo composto è prodotto dall'azione del tricloruro, ed anche da quella del pentacloruro di fosforo, sull'acido cinnamico (Cahours).

Laddove si impiega il percloruro, si raccoglie la parte che distilla tra 250 e 265°, e si rettifica con nuove distillazioni; quando però si faccia uso del protocloruro di fosforo, la miscela va tenuta ad una temperatura fra 60 e 120°, fino a che cessi dallo svolgersi acido cloridrico gaseoso.

Col riposo il liquido si separa in due strati, dei quali si raccoglie il superiore, e viene rettificato per distillazioni (Béchamp).

Il cloruro di cinnamile è un olio pesante di 1,207 di densità, e che bolle senza alterarsi a 262°. L'aria umida lo decompone svolgendosi acido cloridrico, e producendosi crista li finissimi d'acido cinnamico.

Quando si versi alcole assoluto sul cloruro di cinnamile, la miscela si scalda fortemente, e se ad essa si aggiunga in seguito dell'acqua, si separa un olio pesante che possiede le proprietà e la composizione dell'etere cinnamico.

$$\underbrace{C^9H^7O.Cl}_{\text{cloruro di cinnamile}} + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{alcole}} = \underbrace{C^9H^7O.OC^2H^5}_{\text{cinnamato d'etile}} + \underbrace{HCl}_{\text{acido cloridr.}}$$

L'ammoniaca reagendo sul cloruro di cinnamile produce l'ammide cinnamica, l'anilina dà origine alla fenilcinnammide.

$$\underbrace{C^9H^7O.Cl}_{\text{cloruro di cinnamile}} + \underbrace{2(C^6H^7Az)}_{\text{anilina}} = \underbrace{C^6H^7AzHCl}_{\text{cloridrato di anilina}} + \underbrace{C^9H^7O.C^6H^5HAz}_{\text{fenilcinnammide.}}$$

Una miscela di cinnamato di sodio e cloruro di cinnamile fortemente riscaldata produce anidride cinnamica:

$$\underbrace{C^9H^7O.Cl}_{\text{cloruro di cinnamile}} + \underbrace{C^9H^7NaO^2}_{\text{cinnamato di sodio}} = \underbrace{NaCl}_{\text{cloruro di sodio}} + \underbrace{C^{18}H^{14}O^3}_{\text{anidride cinnamica.}}$$

Cianuro di cinnamile, $C^9H^7O.Cy$. — Distillato a più riprese sul cianuro di mercurio, o di potassio, il cloruro di cinnamile forma del cloruro di mercurio, o di potassio, ed una sostanza oleosa che è il cianuro di cinnamile.

Secondo Cahours, si richiederebbe 1 molecola di cianuro di mercurio sovra 2 molecole di cloruro di cinnamile, perchè la reazione sia completa.

$$\underbrace{2(C^9H^7O.Cl)}_{\text{cloruro di cinnamile}} + \underbrace{\overset{\cdot\cdot}{Hg}Cy^2}_{\text{cianuro di mercurio}} = \underbrace{\overset{\cdot\cdot}{Hg}Cl^2}_{\text{sublimato corrosivo}} + \underbrace{2(C^9H^7O.Cy)}_{\text{cianuro di cinnamile}}$$

Il cianuro di cinnamile è un liquido di difficile depurazione, dappoichè non si riesci a spogliarlo da ogni traccia di cloro: esposto all'aria va man mano facendosi bruno, ed in seguito si decompone svolgendo acido idrocianico e producendo acido cinnamico.

Idruro di cinnamile (im. *Aldeide cinnamica, Essenza di cannella*), $C^9H^8O = \left.\begin{matrix}C^9H^7O\\H\end{matrix}\right\}$. — In commercio si trovano due serie d'essenza di cannella: l'una è tratta dalla cannella del Ceylan (*laurus cinnamomum* L.), ed è la meglio stimata, la seconda si ricava dalla cannella della Cina (*laurus cassia*), ed è più comunemente nota col nome di *essenza di cassia*; l'una e l'altra racchiudono gli stessi principii chimici, tra i quali l'*aldeide cinnamica*. Si può quindi preparare da esse questo composto nei seguenti modi.

1° Trattando l'olio volatile commerciale di cannella con acido azotico concentrato; in capo a poche ore si producono grossi cristalli, costituiti di aldeide cinnamica combinata coll'acido nitrico, che sono raccolti su feltro, diligentemente prosciugati con carta emporetica, per eliminare ogni traccia d'idrocarburi che l'essenza stessa contiene, ed in seguito decomposti con acqua, per la quale è messa in libertà l'aldeide. La prima parte dell'operazione vuol essere compiuta fuori del contatto dell'umidità (Dumas e Péligot).

2° Agitando una miscela di essenza di cannella con due a tre volumi di uno sciolto acquoso di bisolfito di potassio che segni 28 a 30° Baumé, non tarda a prodursi una massa cristallina, che si separa dall'acqua madre per feltrazione, si prosciuga fra carta bibula, e si continua a lavare con alcole

freddo fino a che resti del tutto decolorata. Il prodotto viene disciolto a calore moderato nell'acido solforico diluito. Si ha un forte sviluppo di anidride solforosa, e contemporaneamente il separarsi dell'aldeide cinnamica che si porta alla superficie del liquido sotto l'aspetto d'un olio. Raccolta per decantazione, si purifica con ripetuti lavamenti coll'acqua, e si essicca.

Con quest'ultimo processo, dato dal Bertagnini, si ha il vantaggio di potere nello stesso tempo raccogliere la porzione delle essenze di cannella rappresentata da idrocarburi che sono molto solubili nell'alcole.

L'idrure di cinnamile è una sostanza oleosa, incolora, un po più pesante dell'acqua, a contatto dell'aria però si fa giallognola e più tardi bruna, con produzione di materia resinosa, ed acquistando una reazione acida. Può essere distillata integralmente nel vuoto, ed anche a vapor acqueo privo affatto d'aria.

Metamorfosi dell'idrure di cinnamile. — *a*) Similmente all'aldeide benzoica assorbe con avidità l'ossigeno, trasformandosi in acido cinnamico, *b*) l'*acido nitrico concentrato* produce, al calore, coll'idrure di cinnamile, dell'acido benzoico e dell'idrure di benzile, *c*) l'*acido cromico* lo converte in acido benzoico e benzoico (Perrot), *d*) l'*ipoclorito di calce* in soluzione acquosa tramuta l'aldeide cinnamica in benzoato di calcio, *e*) l'*acido solforico* la *resinifica*, *f*) le soluzioni *alcaline* ed *alcalino-terrose* la disciolgono senza modificarla, gli acidi tornano a separarla. Se però si riscalda con potassa caustica *fusa*, o semplicemente si faccia cadere l'aldeide goccia a goccia su questa, si produce del cinnamato di potassio con sviluppo d'idrogeno

$$\underset{\text{idrure di cinnamile}}{C^{18}H^{8}O} + \underset{\text{idrato di pot.}}{KHO} = \underset{\text{cinnamato di potassio}}{C^{18}H^{7}KO^{4}} + H^{2}$$

g) il *pericloruro di fosforo* agisce con energia sull'aldeide cinnamica, il prodotto rachiuso che si ricava contiene acido *idroclorico* e cloruro di cinnamile, *h*) l'*ammoniaca gazosa* la converte in *cinnamidrammide* (idrure d'anacinnamile) per la reazione:

$$\underset{\text{aldeide cinnam.}}{3(C^{18}H^{8}O)} + \underset{\text{ammon.}}{2AzH^{3}} = \underset{\text{cinnidrammide}}{C^{54}H^{24}Az^{2}} + \underset{\text{acqua.}}{3H^{2}O}$$

m) i *bisolfiti alcalini* danno con essa la reazione delle aldeidi, cioè le si combinano producendo composti cristallini.

Composti dell'idrure di cinnamile.

Cloro. — Questo alogeno intacca con energia l'aldeide cinnamica. Laddove si distilla questa a più riprese in una corrente continua di detto gas, succede la produzione di una sostanza oleosa, che probabilmente racchiude del cloruro di cinnamile, e d'altra parte si genera della *cloracinnamea*, e *idrure di tetraclorocinnamile*, $C^{18}H^{4}Cl^{4}O$, che è un corpo cristallizzato in lunghi aghi incolori, completamente volatile, che si fondono a mite calore, si sublimano senza alterarsi, e sono molto solubili nell'alcole.

L'acido solforico concentrato e bollente non altera la cloracinnamea, la quale si volatilizza, senza subire modificazione alcuna, nel gas ammoniaco secco. Non sono ben noti, per la difficoltà di ottenerli puri, i prodotti che precedono la formazione dell'idrure di quadriclorocinnamile, fra essi sembra dovere annoverare l'*idrure di cloracinnamile* (? che si consolida per azione della potassa caustica (Dumas e Péligot).

Iodo. — Se l'acqua distillata di cannella, contenente dell'idrure di cinnamile, venga messa in contatto d'iodo, tenuta sciolta da ioduro di potassio, e la miscela si mantenga a 0°, non tarda a depositarsi una materia cristallizzata, a cui Apjohn diè per formula $C^{18}H^{8}O\ I^{4}K.I$. Questo composto è solubile senza alterarsi nell'alcole e nell'etere, da cui si separa cristallizzato, l'acqua però lo decompone, con separazione di aldeide cinnamica, tale decomposizione può essere impedita dalla presenza di un eccesso d'ioduro di potassio.

Acido cloridrico. — L'aldeide cinnamica assorbe una forte quantità di gas acido cloridrico, rendendosi spessita ed acquistando un colore verdastro. Non è ben noto il prodotto. 100 parti d'aldeide restano combinate a 26.9 parti di acido cloridrico.

Acido nitrico. — Abbiamo già detto che questo acido concentrato agisce sull'aldeide cinnamica al calore trasformandola in acido benzoico ed essenza di mandorle amare. Quando però s'abbandoni a se stessa ed a freddo una miscela d'idrure di cinnamile e d'acido nitrico concentrato, per un certo lasso di tempo, si direbbe che ne avvenga l'unione molecolare, dappoichè ne risulta un prodotto, la cui composizione risponde alla formula $C^{18}H^{8}O\ HAzO^{6}$ (Dumas, Péligot e Muller), quindi a *nitrato d'aldeide cinnamica*. Questo prodotto cristallizza in prismi romboidali obliqui, della lunghezza di 2 a 3 pollici. Bene asciugati, si conservano qualche ora, la minima azione dell'umidità atmosferica o del calore il più moderato basta però a distruggere questi cristalli completamente. L'acqua da sola infatti risolve il nitrato d'idrure di cinnamile in aldeide cinnamica ed acido nitrico. L'acido solforico scioglie questo composto salino; dalla soluzione l'acqua precipita dell'aldeide cinnamica. Il gas ammoniaco lo tramuta in una resina di color rosso ed in nitrato d'ammonio. Quando s'abbandona il nitrato d'aldeide cinnamica in recipiente mal chiuso all'azione dell'aria, in pochi

giorno si trasforma in un liquido rosso dall'odore caratteristico dell'idruro di benzoile ed assume di nuovo il primitivo aspetto.

Acido solfidrico. — Uno scolto ammoniacale di cinnidrammide, sotto l'azione di una corrente di gas idrogeno solforato, produce, oltre a solfidrato d'ammoniaca, una sostanza la cui composizione corrisponde alla formula $C^{18}H^{16}S$, e che perciò Cahours denominò *idruro di solfocinnamile* o *tiocinnamile*, che è una polvere bianca, fusibile e poco solubile. La sua produzione è rappresentata dall'equazione:

$$C^{18}H^{16}Az^2 + 3(H^2S) = 2(C^{18}H^{16}S) + 2(AzH^3)$$

cinnidrammide solfidrico tiocinnamile ammoniaca

Bisolfiti alcalini. — Si è già detto che l'aldeide cinnamica si combina facilmente ai bisolfiti alcalini, i principali composti sono:

a) *Solfito di cinnamilammonio.* — L'idruro di cinnamile viene agevolmente disciolto dal bisolfito d'ammonio, formando un olio scorrevole che in capo a qualche tempo si concreta in una massa cristallina. Agitando l'essenza di cassia con bisolfito d'ammonio, se n'ha un prodotto che ha l'aspetto di un emulsione, la cui temperatura si eleva mentre si vanno man mano raccogliendo alla sua superficie delle goccioline oleaginose che sono affatto scevre da idruro di cinnamile. Il solfito di cinnamil-ammonio è cristallizzato in pagliette.

Solfito di cinnamilpotassio. — Nella preparazione dell'aldeide cinnamica si è detto che, trattando l'essenza di cannella (del Ceylan o della Cina) col solfito acido di potassio, si genera questo composto. Ora, mettendo a contatto di 1 volume della prima 3 a 4 volumi di una soluzione di bisolfito che segni 20 a 30° B. ed agitando la miscela, questa si riscalda e dà origine ad una massa solida, costituita di piccole scaglie, che separata dall'acqua madre, lavata con alcole freddo ed asciugata fra carta bibula per eliminare l'idrocarburo di cui è impregnata, si ridisciolga nell'alcole bollente. Col raffreddamento si separa il solfito di cinnamilpotassio in eleganti pagliette argentine intrecciate fra loro, lucidore e quasi inalterabili all'aria, questo composto è solubile nell'acqua fredda, la dissoluzione però si scioglie per riscaldamento, sviluppandosi anidride solforosa, e raccogliendosi alla superficie delle goccioline di idruro di cinnamile, che, per azione dell'aria, si trasmuta in acido cinnamico. È insolubile nelle soluzioni concentrate di bisolfiti alcalini. Pochissimo solubile nell'alcole freddo, si discioglie però nel bollente, subendo una parziale decomposizione quando si lascia bollire a lungo. L'etere non lo discioglie. Scaldato a secco, si risolve in acqua, anidride solforosa ed aldeide cinnamica, che facilmente si converte in acido.

La dissoluzione acquosa di solfito di cinnamilpotassio assorbe, senza punto colorarsi, una certa quantità d'iodio o di bromo. Questi elementi non tardano ad ossidare l'acido solforoso, che si converte in solforico, e a mettere in libertà l'idruro di cinnamile.

Con un eccesso di bromo prende origine una sostanza solida, cristallina, fusibile nell'acqua calda e dotata d'un leggiero odore aromatico.

Solfito di cinnamilsodio. — L'aldeide cinnamica, o l'essenza di cannella, in contatto d'uno scolto bisolfito di sodio a 37° B., produce, con forte sviluppo di calore, un sedimento cristallino di materia solida, cristallizzabile, d'aspetto fibroso, che in breve si converte in una massa liquida, contemporaneamente si forma un olio che non si concreta nel suo bisolfito, nè per opera dell'acido ossalico, d'onde si deduce che desso è affatto privo d'idruro di cinnamile.

Il solfito di cinnamilsodio pare che rimanga disciolto; se infatti si abbandona alla spontanea evaporazione il liquido, nello stesso tempo che si hanno cristalli di solfito di sodio, si separa una sostanza solida, opaca e cristallina, che l'alcole bollente discioglie, e per raffreddamento ridona sotto forma di aghi lunghi e sottili, aggruppati in spire (Bertagnini).

Cinnidrammide — Idruro di cinnamile,

$$C^{18}H^{16}Az^2 = (C^9H^8)^2Az^2.$$

Laurent, assoggettando l'idruro di cinnamile ad una corrente di ammoniaca gassosa e secca, trovava che la massa s'ispessiva considerevolmente. Sciogliendo nell'alcole stemperato e a caldo il prodotto ottenuto, ne trovava per raffreddamento, cristallizzato in aghi eleganti, l'idruro d'amocinnamide, o cinnidrammide, la cui genesi può rappresentarsi per l'equazione:

$$3(C^9H^8O) + 2(AzH^3) = C^{18}H^{16}Az^2 + 3H^2O$$

idruro di cinnamile ammoniaca cinnidrammide acqua.

Questo prodotto, purificato con nuove cristallizzazioni, è insolubile nell'acqua, non ha colore, nè sapore, nè odore alcuno. Ha la forma di prismi diritti a base di rettangolo, la base stessa può venir rimpiazzata da due facce triangolari che si tagliano a seconda di un angolo molto ottuso. Fondendosi, per raffreddamento, si consolida in una massa amorfa, della trasparenza ed aspetto di una gomma. La distillazione la sciogga in una sostanza solida ed in una materia liquida ed oleosa.

La cinnidrammide non è decomposta dall'acido cloridrico anche bollente. E senza alcuna azione su di essa è pure la potassa caustica in dissoluzione alcoolica. L'acido nitrico però, all'ebollizione, la decompone producendo un corpo fusibile nell'acqua bollente e cristallizzabile.

Assoggettando l'olio di cannella all'azione dell'ammoniaca secca, il prodotto solido, cristallizzabile

nell'alcole e nell'etere in aciglietta setacee, supposero Dumas e Péligot che (dietro la quantità di 12,3 parti di ammoniaca gassosa assorbita da 100 parti d'olio) rispondesse alla formula $C^{18}H^{14}O.AzH^3$. Gerhardt opina però che dessa non sia altro che della cinnidrammide, o idrato d'azocinnamile.

CINNAMILE (IDRATO DI) *Vedi* CINNAMICO ALCOLE.

CINNAMILESTIROLE. Vedi *Cinnamato di cinnile* (a pag. 493), di cui è sinonimo.

CINNAMMIDE (sin. *Azoturo di cinnamile e d'idrogeno*), $Az\left\{\begin{matrix} C^{18}H^{17}O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ (*chim. gen.*). — Esponendo il cloruro di cinnamile all'azione continuata d'una corrente di gas ammoniaco secco, oltre al prodursi del cloruro d'ammonio, si genera, secondo Cahours, l'*ammide dell'acido cinnamico*, o *cinnammide*, che è una sostanza incolora, facilmente solubile nell'alcole bollente, da cui si separa per raffreddamento sotto forma di aghi finissimi.

La cinnammide fonde a 141°,5; è poco solubile nell'acqua, e fatta bollire la sua dissoluzione acquosa con ossido di mercurio, dà origine ad un composto polverosa, incolore, la cui composizione corrisponde alla formula $(C^{18}H^{16}OAz)^2Hg$.

Nitrile cinnamico, $C^{18}H^7Az$. — Sotto l'azione del pentacloruro di fosforo la cinnammide perderebbe H ed O, rimanendone un corpo liquido, la cui composizione chimica permette di considerarlo come il *nitrile* dell'acido cinnamico.

Questo composto si consolida per raffreddamento, e si fonde a 11°; bolle a 254-255° ed è molto solubile nell'alcole.

In contatto dell'ammoniaca ed all'azione dell'acido solfidrico il nitrile cinnamico fornisce delle laminette giallo d'oro, che Van Rossum suppone rappresentare la tiocinnammide $C^{18}H^9AzS$.

Nitrocinnammide (sin. *Azoturo di nitrocinnamile e idrogeno*), $C^{18}H^6Az^2O^4 = \begin{matrix} C^{18}H^5(AzO^4)O \\ H \\ H \end{matrix}\Big\}Az$. — Si ottiene 1° per l'azione dell'ammoniaca acquosa sul prodotto del trattamento del nitrocinnamato di potassio coll'oxicloruro di fosforo. Dopo un'ora di digestione a calore moderato la reazione è compiuta. L'anidride nitrocinnamica è totalmente trasmutata in *nitrocinnammide* e nitrocinnamato d'ammonio che resta disciolto. Basta la filtrazione per separare la nitrocinnammide, la quale si depura con ripetute cristallizzazioni nell'acqua calda. 2° Una soluzione alcoolica d'ammoniaca messa in contatto dell'etere nitrocinnamico (nitrocinnamato di etile) genera, per un lungo contatto e col dispendio d'una forte quantità di alcole, la nitrocinnammide, la quale è purificata mediante ripetute cristallizzazioni.

La nitrocinnammide viene abbandonata, per raffreddamento, dall'acqua bollente sotto forma di aghi corti e brillanti, qualche volta in laminette aventi l'aspetto d'ali di mosca. Fonde, acquistando un color bruno, ad una temperatura compresa fra 155 e 160°, e si decompone totalmente a 250°. Si discioglie mediocremente nell'alcole a freddo, molto più nell'etere, e meglio ancora nell'acqua bollente. Dalla soluzione alcoolica si separa in forma di piccole concrezioni emisferiche assai regolari. La potassa caustica la scioglie; il prodotto si colora in rosso con isolamento di ammoniaca.

Fenilcinnammide (sin. *Anilide cinnamica*, *Cinnanilide*, *Azoturo di cinnamile, di fenile e d'idrogeno*), $C^{18}H^{13}AzO = \begin{matrix} C^{18}H^7O \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\Big\}Az$. — Si genera ogni qualvolta si faccia agire al calore sul cloruro di cinnamile la fenilammina od anilina. Il prodotto è agevolmente solubile nell'alcole a caldo, da cui si separa col raffreddamento in piccoli aghi.

La cinnanilide fonde a bassa temperatura, bolle e distilla completamente, e ciò senza alterarsi, a calore più elevato. Così a caldo che a freddo la potassa caustica in soluzione l'intacca debolmente, mentre, fusa coll'idrato di potassio, si risolve in acido cinnamico (cinnamato di potassio) ed anilina

$$\underbrace{C^{18}H^{13}AzO}_{\text{fenil-cinnammide}} + \underbrace{KHO}_{\text{idrato di potassio}} = \underbrace{C^{18}H^7KO^2}_{\text{cinnamato di potassio}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{anilina}}$$

Nitrofenilcinnammide (sin. *Cinnitranilidina*), $C^{18}H^{12}Az^2O^4 = \begin{matrix} C^{18}H^6(AzO^4)O \\ C^6H^5O \\ H \end{matrix}\Big\}Az$. — Il cloruro di cinnamile reagendo al calore sulla *nitroanilina* (vedi), dà origine alla cinnitranilidina, che è solida, e cristallizza in aghi gialli, poco solubili nell'alcole freddo e molto più nel bollente, da cui si separa cristallizzata abbassandosi la temperatura (Cahours).

CINNANILIDE. Vedi più sopra la *Fenilcinnammide*.

CINNILAMMINA (*chim. gen.*). — Il gas ammoniaco in dissoluzione alcoolica, agendo in vase chiuso ed alla temperatura di 100°, sul cloruro di cinnile, dà origine al *cloruro di cinnilammina*, $C^{18}H^9,H^2Az,HCl$. Da questo composto si trae facilmente l'alcaloide artificiale *cinnilammina*, che cristallizza sotto forma aghi minuti e brillanti, non ha colore alcuno, e manifesta un sapore intensamente amaro. Fusibile a temperatura poco elevata, la cinnilammina comincia a decomporsi a 100°, spandendo vapori alcalini (Rembler).

CINNILE (*chim. gen.*). — Così denominato il radicale del composto comunemente noto sotto il nome di *alcole cinnamico* ed *alcole cinnilico*. Fra il cin-

nile, la cui composizione corrisponde a C^9H^8, ed il radicale *cinnamile* (C^9H^7O) dell'acido cinnamico corrono gli stessi rapporti che esistono fra l'*etile* C^4H^5 e l'*acetile*, radicale dell'acido acetico $=C^4H^3O$.

CINNILICO ALCOLE. *Vedi* CINNAMICO ALCOLE.

CINNITRANISIDINA. *Vedi Nitranisicinnammide* a pag. 505.

CINODINA (*chim. gen.*). — Dall'estratto di gramigna (*cynodon dactylon* Rich), allorquando fu ben preparato, indi lasciato in quiete per qualche tempo, si depongono de' cristalli, che furono esaminati dal Semmola nel 1826, il quale li attribuì ad una sostanza speciale, che denominò *cinodina*. Se ne può ottenere in gran copia, facendo decozione di radici di gramigna, raccolta nel principio della primavera, evaporandola a scaleppo, e poscia tenendola in luogo fresco. I cristalli deposti si lavano con acqua fredda, e sono puri.

La cinodina è incolora, inodora, insipida, in cristalli prismatici, più solubile nell'acqua calda che nella fredda, decomponibile dal calore. Non ingenera sali combinandosi colle basi, sebbene in soluzione acquosa arrossi il tornasole.

CINOGLOSSA (*chim. gen.*). — È detta anche *lingua di cane* e *cynoglossum officinale*.

Pianta di odore forte, che alcuni autori assomigliano a quello del cane, altri del becco, ed altri ancora del sorcio, odore che svanisce colla disseccazione. Possederebbe proprietà narcotiche e deleterie derivanti dal principio volatile, il quale, svanito che fosse, la lascierebbe con qualità di addolcente e rammollicente.

Cenodella ne analizzò la radice e vi riscontrò:

Acqua e principio odoroso	10,00
Materia colorante e grassa	2,08
» resinosa	2,07
Bimalato di potassa	3,08
Acetato di calce	1,06
Tannino e Materia estrattiva	9,70
Inulina	1,02
Materia gommosa	5,00
» estrattiva, solubile nell'acqua	8,03
Acido pectico	9,00
Ossalato di calce	3,00
Fibra legnosa	39,05
Perdita	5,00
	100,00

CINOGLOSSA (*farm.*). — È una pianta erbacea, della famiglia delle borraginee (*cynoglossum officinale* L.). Per lo più è biennale, ed è indigena dei luoghi sabbiosi e aridi in quasi tutte le regioni di Europa. Il suo fusto ha l'altezza di circa 0m,60 ed è coperto da peli ruvidi al pari delle foglie. Queste per la loro forma sudata e per la loro figura rassomigliano assai alla lingua sporgente dalla bocca di un cane affaticato, e per questa analogia grossolana la pianta ricevette il nome con cui è conosciuta, il quale suona appunto *lingua di cane*. I fiori sono rossi o azzurri con vene di colore rosso, e sono disposti a cima scorpioidea, come in generale nelle piante di questa famiglia.

In medicina si usa la parte esterna e cortizale della radice, la quale è di colore scuro, ha un odore viroso ed è insipida. Si crede dotata di proprietà calmanti, narcotiche, senza che l'esperienza clinica lo abbia provato, nè l'analisi chimica abbia trovato in essa qualche principio particolare. Ora però da sola è disusata, si adopera soltanto per preparare la così detta massa pillolare di cinoglossa, di cui l'oppio ed il giusquiamo sono i soli componenti di provata efficacia. Eccone la formola:

Corteccia di radice di cinoglossa	parti	250
Semi di giusquiamo	»	65
Oppio	»	65
Olibano	»	200
Zafferano	»	32

Si riducono in polvere tutte le anzidette sostanze, si mescolano insieme e s'impastano con una quantità sufficiente di balsamo peruviano liquido. La mescolanza di questo e dell'olibano ha il vantaggio di preservare la massa pillolare da molte alterazioni per l'azione dell'umidità di cui facilmente s'imbibisce, perchè la polvere di radice di cinoglossa è fortemente igroscopica.

CIOCCOLATTE (*chim. tecn.*). — È il cioccolatte una preparazione alimentare ed eccitante, i cui componenti essenziali sono le mandorle del cacao convenientemente tostate e lo zucchero.

Quando, nel 1520, gli Spagnuoli impadronironsi del Messico, vi rinvennero stabilito da tempo immemorabile l'uso di una bevanda che gl'indigeni preparavano colla decozione dei semi del cacao, leggermente abbrustiti, cui aggiungevano talvolta aromi più o meno acri ed eccitanti, fra cui primeggiava il pepe. Gli invasori durarono non poca fatica ad assuefarsi a tal liquore, di cui servironsi tuttavia, in mancanza di meglio, finchè trovarono il modo di comporne uno particolare, che chiamarono cioccolat.

Gli Spagnuoli considerarono tale scoperta così preziosa, che della sua preparazione fecero per lunga pezza mistero, tostochè però fu conosciuta, se ne propagò l'uso rapidamente, e tanto si rese universale, che la vendita del cacao formò oggidì uno dei rami più importanti del commercio tra l'America meridionale ed il continente europeo.

Il cacao ha pel Messico un'importanza provvidenziale, come provvidenziali possono considerarsi il

che per la Cina, il caffè per l'Arabia, il mate pel Paraguay ed il coca pel Perù. Tuttavia, mentre le infusioni del tè, del mate, del caffè e del coca non possono considerarsi quali alimenti, ma tutt'al più quali ausiliari dell'alimentazione, il cacao è invece un alimento completo ed un eccitante energico ad un tempo.

Possiede, infatti, la più grande analogia di costituzione coll'alimento per eccellenza, il latte, come questo, contiene zucchero, albumina, le quali possiamo ben chiamarla col Liebig *carne vegetale* amido, alcunchè zucchero, ed equivalente pertanto alla lattosa, i fosfati, materiali indispensabili pel sistema osseo, contiene, oltre a ciò, un materiale eccitante, la *teobromina*, ed un aroma delicatissimo, i quali mancano completamente nel latte.

« Quegli che ha bevuto del cacao (scriveva un poeta di Fernando Cortes) può camminare durante tutta una giornata senza prendere altro nutrimento »

Introdotto, secondo taluni, nel 1560 in Europa non è tuttavia che da una cinquantina d'anni si può che il cioccolatte si acquistò l'importanza di materia alimentare di uso comune, importanza che vediamo ancora sì di anzi crescere di giorno in giorno, confrontando, infatti, le statistiche europee del 1850 con quelle del 1860, si osserva che il consumo del cioccolatte si è in questo solo decennio *raddoppiato*.

1° *Del cacao.* — Costituisce il cacao un genere di piante appartenente alla famiglia delle *Sterculiaceae* (poliadelfia pentandria di Linneo), genere che comprende circa dieci specie, tutte indigene dell'America, e tutte formanti alberi di mediocre altezza. Le specie principali da cui si trae il cacao commerciale sono: il *theobroma cacao* di Linneo, il *theobroma guianensis*, il *th. bicolor* e il *sagittifolia* ed il *th. ovalifolia*. La prima specie è però fra tutte la più importante. La parola *theobroma* è composta di due voci greche, le quali letteralmente significano *cibo degli Dei*.

Il povero Montezuma, ne' suoi palazzi sfolgoreggianti di oro pensadoro, si vantava dell'immenso sparmento, 40.000 sacchi ripieni di mandorle del cacao, la grandezza di ognuno di essi era tale che un uomo non bastavasi ad abbracciarlo, ed il loro carico pesante così che nel saccheggio i soldati potevano appena importarne un. Ognuno di tali carichi o sarpe contenevi 24.000 mandorle. Non è certamente pe' suoi bisogni personali che l'imperatore del Messico conservava nei magazzini un fondo così notevole di cacao, ma bensì perchè tal frutto formava allora la moneta corrente del paese, e si riceveva nelle casse pubbliche pel pagamento delle imposte, costume che si conservò ancora per alcun tempo dopo la conquista, e che trovasi ancora in uso oggidì in alcune contrade dell'America centrale.

L'albero che produceva questo patriarcale moneta cresceva spontaneo in tutta l'America centrale, ma ora nel Messico si spesso coltivato non meritare attenzione e quasi oggetto di culto.

Ai tempi che corrono incontrasi il cacao, vuoi allo stato selvaggio, vuoi coltivato, dal sud della Louisiana mano al nord del Brasile, ma la quantità del prodotto decresce in ragione di questi due confini. Non è propriamente che un paese ad un tempo umido e caldo della zona intertropicale che le differenti varietà del cacao raggiungono tutto il loro sviluppo e che danno un prodotto abbondante e ricercato per la buona qualità. Fra le numerose varietà della pianta se discorre, taluna sono di piccola statura e non oltrepassano i due metri, altre s'innalzano fino a dieci e dodici, ma la varietà più comune non raggiunge che i cinque o sei metri, con un tronco di 30 centimetri circa di diametro. Il frutto è una capsula legnosa, coriacea (mazorca nel linguaggio del paese), grossa come un limone o più, secondo la varietà, quasi pentagona e divisa internamente in cinque logge, ognuna delle quali contiene molti semi o mandorle attaccati ad un tralcio centrale, ed avviluppati da una polpa. Ogni capsula contiene da venticinque a quaranta mandorle costituite da due grandi cotiledoni, come le mandorle comune.

I frutti si raccolgono tutte che sono giunti a perfetta maturità, il che si riconosce dal cangiamento di colore che ha luogo nella corteccia. In tale stato la polpa che avviluppa i semi è morbida, di sapore acidetto, piacevole, buona a mangiare, molto rinfrescante e salubre, le quali cose non si può dire delle mandorle, le quali, schiacciate *col* denti finchè non verdi, e prima che siano state sottoposte all'operazione che ora descriveremo sono di un astringenza insopportabile. Di mano in mano che i suddetti frutti si raccolgono vengono sbucciati, se ne trae la polpa contenente alle mandorle, e si getta in un tino dove si lascia fermentare. Durante questo processo, la polpa dissecandosi, dà origine ad un liquido di aspetto e di sapore vinoso. Ancorchè la polpa resti in breve intieramente disfatta, le mandorle non si cavano finchè non abbiano preso un colore scuro e perfetto, e morto ne sia il germe che racchiudono. È importantissimo che tale ultimo scopo si raggiunga, essendo provato dall'esperienza che la sostanza butirrosa non riesce dolce e di buona qualità se non quando la vitalità dell'embrione, interamente estinta, non può dar luogo a germoglimento di sorta. Il liquore vinoso che rimane dopo l'estrazione delle mandorle, commentra una bevanda molto gradita agli indigeni. Ordinariamente però si sottopone alla distillazione e se ne ricava un alcool di molta forza, sommamente infiammabile e grato ad un tempo, che s'impiega in lapsus nella

fabbrica delle acquavite e di altri liquori spiritosi.

Il viaggiatore che percorre l'America meridionale trova ancora oggidì frequentissimo il cacao selvatico nelle foreste remote inaccessibili del mare di Darien e nelle rive dell'Orenoco. La Guiana e le provincie delle Amazoni ne producono ugualmente. I frutti di tali piante vanno in parte perduti e servono di nutrimento alle scimie, agli scoiattoli ed altri consimili animali. Alcune Indiane tuttavia ne fanno oggetto di commercio negli Europei, ma siffatte fave naturali sono per lo più amare e quindi poco apprezzate. La maggior parte del cacao che s'importa in Europa si ricava dal Brasile, la cui provincia di Para somministra la varietà conosciuta col nome di marañhon o maragnon, ne forniscono egualmente in quantità notevole la provincia di Bahia, fino in prossimità di Rio Janeiro. La Guiana ne produce una quantità relativamente piccola, la Guiana olandese tuttavia somministra, col nome di cacao Surinam, una varietà molto stimata. Le Antille, Cuba, Porto-Rico, Haiti e la Martinica non soltanto producono cacao da soddisfare compiutamente alla consumazione interna, ma ne spediscono in Europa quantità considerevoli. Le isole Francesi formano il cacao *Trinidad*, rinomatissimo in Inghilterra soprattutto; gli Olandesi raccolgono a Java, a Manilla, alle Filippine, un cacao superiore per qualità a quello delle Antille. Ma è soprattutto raccomandato al golfo del Messico che il viaggiatore s'accorge come la coltivazione di tale pianta abbia preso uno sviluppo straordinario e produca quantità eccellenti.

Nella repubblica di Venezuela trovansi parecchi con molta cura condotti dai Bianchi emigrati, che coltivano nelle provincie di Cumana e di Caracas quel cacao detto *Caracas* con a guisa tanto stimati. La Nuova Andalusia ne pure distinta per tal genere di coltivazione. Nel Perù, nel Chilì, nella repubblica dell'Equatore le coltivazioni s'incontrano numerose e ben condotte. È infatti quest'ultima località che somministra il Guayaquil, di cui ne arrivano in Europa ed in Ispagna soprattutto notevoli quantità. Si calcola a circa otto milioni di chilogr. la produzione totale dell'Equatore. Si assevera da molti che il miglior cacao del mondo sia sempre quello delle provincie sud del Messico e della repubblica di Guatemala, inferiormente al golfo di Tehuantepec; è di lì che ci arriva il riputatissimo Porto-Cabello, che da buongusto è di gran lunga preferito a tutti gli altri. È colà pure che trovasi Xacocoxo, che produce il famoso Soconusco che consumasi nel paese stesso ed in Messico.

La consumazione del cacao corrisponde a circa 16 milioni di chilogr. in Europa, ed a 900,000 negli Stati Uniti. Quanto a quella dell'America meridionale, è cosa difficile il calcolarla, ma oltrepassa di molto sicuramente quest'ultima cifra.

Il mercato di Londra è quasi esclusivamente provvigionato dalle colonie inglesi delle Indie occidentali, quantunque in tali regioni la coltura del cacao abbia in gran parte ceduto il posto a quella della canna da zucchero, ad eccezione della Giamaica, dove vi si coltiva l'indiano.

La totalità dei prodotti delle Guiane inglesi e delle Indie occidentali salì nel 1831 a 673,300 chilogr., nel 1841 ad 1,325,973 chilogr., nel 1851 ad 1,973,614 chilogr.; e nel 1860 a 2,081,436 chilogr.

Nelle colonie francesi, soprattutto nella Martinica, la coltura del cacao incomincia a riprendere favore. La fava, senza raggiungere il grado di finezza che possiede a Caracas, vi è più grossa e gode in commercio di una buona reputazione; ne si importarono nel 1860 268,362 chilogr.

La Guadalupa, nell'epoca stessa, ne somministrava 72,983 chilogr. provenienti in gran parte da Terre-Fort, e la Guiana 40,000 chilogr. circa.

Il cacao, qualunque ne sia la provenienza, arriva in Europa in mandorle ovvero in pasta, quest'ultima forma tuttavia è ancor poco usata, e non arriverà forse mai a prender favore, perchè presenta troppo largo campo alla sofisticazione.

L'importazione generale in Francia, nel 1860, fu di 6,283,464 chilogr., e la sua esportazione ognigiorno 1,620,435. L'importazione generale in Inghilterra, alla stessa epoca, fu di 4,105,758 chilogr. di cacao in mandorle ed in pasta, e la sua esportazione di 1,099,279 chilogr.

Composizione chimica del cacao. — Quanto alla composizione chimica del cacao, noi non abbiamo che a rimandare il lettore al vol. 3°, p. 440-441 di quest'Opera, ove troverà i dati furnitigli dalle indagini più moderne dei chimici, restringendoci qui a riferire sul valore alimentare di esso, le parole del Payen, quali si hanno dal suo *Trattato delle sostanze alimentari*:

« Quando noi vediamo il cacao pomiciato nella sua composizione due volte più di materie grasse che la farina di frumento, venti volte in più, circa, di materia grassa, una quantità ragguardevole di amido ed un aroma gradevolissimo il quale provoca l'appetito, siamo naturalmente disposti ad ammettere che tale sostanza sia in grado eminente dotata di potere nutritivo. L'esperienza, infatti, dimostrò fondate tale previsione; essa ci prova che il cacao, convenientemente scelto e mescolato con un peso uguale o con due terzi del suo peso di zucchero, costituisce un alimento per eccellenza e capace di nutrire, in qualunque circostanza, le forze di un individuo ».

Fabbricazione del cioccolatte. — La bontà di un cioccolatte dipende anzitutto dalla scelta della materia prima, le manipolazioni non fanno che migliorare

la rendenza, in modo più o meno perfetto, le sue proprietà. Già fu detto come possano differire fra di loro e per la squisitezza dell'aroma e per la ricchezza dei principii alimentari le diverse specie commerciali del cacao, e come tali due proprietà difficilmente trovansi nel tempo stesso riunite in una determinata specie. Il cacao Caracca, a mo' d'esempio, che fra gli altri si distingue pel soave e penetrante suo profumo, darebbe un prodotto ben poco ricercato qualora non lo si mescolasse ad una quantità più o meno grande di maragnan, l'uno è il complemento quasi necessario dell'altro, ed ogni fabbricante dovrà quindi procedere con la massima cura a tali scelte. È questa la parte capitale, possiamo dire, del suo ufficio.

Con tanto maggior perizia deve il fabbricante sapersi giovar di tali miscele, in quanto che, nel mentre gli pergono il mezzo di poter soddisfare al gusto delle maggior parte de' suoi consumatori, gli rendono più agevole, molte volte, la macinazione di certe specie di cacao e la triturazione della pasta, la quale vien resa capace allora di maggior finezza ed omogeneità.

Due terzi di maragnan ed un terzo di Caracca danno un eccellente cioccolatte, se pur non lo si richiede con aroma troppo spiccato, in tal caso il fabbricante farà la miscela in parte uguali. Molte volte il cacao *delle isole*, il maragnan inchiuso, ha gusto di muffa, il quale, benchè perda in parte nell'abbrustimento, può nuocere più o meno alla bontà del prodotto; dovrà quindi ogni fabbricante, guisa della sua riunomanza, far regolo, quando occorra, delle qualità avariate, e scegliere invece il più grosso, ben nutrito, di sapore amarognolo leggermente estraneo e senza acredine, rigettare soprattutto quelle tarlate dagli insetti.

Ridotta ne' suoi più ristretti termini, la fabbricazione del cioccolatte si può riassumere nelle operazioni seguenti.

1° Mondatura e cernita del cacao;
2° Abbrustimento;
3° Sbucciatura,
4° Macinazione e preparazione delle miscele;
5° Formazione dei pani.

Tutte queste operazioni si possono eseguire con due ed al più tre apparecchi, ma nuovi operazioni secondarie e relativamente importantissime, le quali vengono ad accrescerne il numero, tali sono quelle che riguardano la mondatura e la decorticazione delle mandorle; e tali pure quelle che sono imposte da certe esigenze commerciali, vuoi per facilitare lo spaccio dei prodotti, vuoi per la loro migliore conservazione presso il consumatore, per cui ogni fabbrica di cioccolatte bene organizzata deve possedere, oltre a convenienti motori ed a ben disposti magazzini, gli apparecchi seguenti, che noi qui dispongiamo seguendo l'ordine delle operazioni:

1° Un vaglio cilindrico,
2° Un abbrustitoio,
3° Un frantoio a cilindri per lo sbucciamento;
4° Un ventilatore per separare la parte carnosa della buccia,
5° Una macina sciolta pel cacao;
6° Un apparecchio mescolatore del cacao collo zucchero,
7° Un apparecchio speciale per la macinazione della precedente miscela;
8° Una stufa per poter riscaldare, all'occorrenza, la pasta prima di modellarla;
9° Una macchina per pesarvi la pasta nella fabbricazione dei pani;
10° Un apparecchio per la fabbricazione dei pani.

Devesi inoltre poter disporre di un sito fresco e ben ventilato, pel più presto raffreddamento dei pani, e se la produzione si opera in grandi proporzioni, occorrerà di avere una macchina per avviluppare i pani nei fogli di stagno e nella carta.

Mondatura. — Tale operazione ha per iscopo di togliere la polvere, di cui sempre sono ricoperti i grani, e di eliminarne tutte le materie estranee, come la terra, le pietruzze, i monzioli di legno, ecc. Tale scopo si può raggiungere scuotendo semplicemente le mandorle in un sacco di tela ruvida, e sottoponendole poi ad una crivellatura. Ma siffatti espedienti, che bastano ai bisogni della piccola produzione, non si confanno più con quelli della grande industria, la quale sentette mora a sostituire ai lavori intermittenti i continui.

L'operazione in discorso si pratica perciò nelle grandi fabbriche mediante un vaglio cilindrico, il quale riceve ad uno de' suoi estremi il cacao sporco per trasmettarlo all'estremo opposto perfettamente netto. Le mandorle che escono dal vaglio spolverate si fanno arrivare, per mezzo d'un condotto, in un apparecchio speciale che ha per iscopo di dividerle a seconda del grado di loro grossezza, e che chiamasi perciò *divisore*. Quest'apparecchio è formato di un tamburo cilindrico che gira attorno ad un asse orizzontale, e nella cui circonferenza sono praticati fori rettangolari di differenti dimensioni. Dopo tutto ciò, le fave sono ancora sottoposte ad una cernita a mano, mercè la quale si separano le fave non abbastanza mature od avariate, le pietre, i frammenti legnosi e tutte le altre materie eterogenee che sfuggirono alla vagliatura. Quest'operazione è fatta nella grande officina di Nozelle (Francia) da operaie che stanno sedute davanti ad una lunga tavola munita di scompartimenti, tal lavoro è pagato a cottimo.

Abbrustimento. — Fra tutte le operazioni del cioccolattaio, l'abbrustimento è, senza dubbio, la più delicata, la buona riuscita sta in parte nella ma-

mera di condurre il fuoco, ma soprattutto sta nel saper sorprendere il momento opportuno di togliere l'abbrustitore dal forno. La pratica ha dimostrato che nel primo periodo dell'abbrustimento il calore vuol essere piuttosto leggiero, il quale si rinvigorirà gradatamente col mezzo di appositi registri, fino ad operazione compiuta.

Nel primo periodo le mandorle si essiccano, nel secondo sono torrefatte e l'aroma si sviluppa.

Se la essiccazione riuscisse insufficiente, il cioccolatte avrebbe sapore di cotto; se fosse troppo spinta, l'aroma si svilupperebbe male, d'altra parte, se il colpo di fuoco finale fosse troppo gagliardo e troppo prolungato, l'aroma si disperderebbe, se fosse insufficiente, il cioccolatte ne trarrebbe sapore di crudo. ora è provato che la stagio d'un minuto per le qualità ordinarie, di mezzo minuto per le fine è bastante per mandare a male l'esito dell'operazione.

La lunga abitudine ed un tal quale istinto pratico possono soli guidare a buoni risultati, e quegli operai che per tale occorrenza fanno buona riuscita sono necessariamente rari, quantunque neppur questi possano essere in ogni caso sicuri di sè, un cacao, infatti, di cui non abbiano l'abitudine, una patata di coke mal scelta, un movimento inopportuno del registro, possono indurli in errore.

Ciò premesso, non dobbiamo maravigliarci se gli industriali i più distinti, valendosi dei vantaggi della meccanica moderna, abbiano diretta la loro più grande attenzione sull'abbrustitore, apparecchio che, malgrado ciò, non possiamo ancora considerare come perfetto.

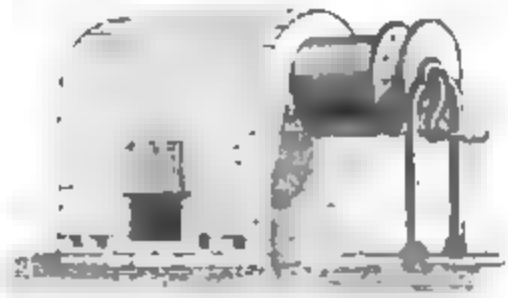
In ordine alla forma ed al movimento non è che un bruca-caffè di grandi proporzioni, cui si comunica generalmente il movimento circolare dal motore dell'officina, ed il cui maneggio per l'entrata e l'uscita dal forno è reso agevole da speciali congegni.

Ma la particolarità forse più notevole di tale apparecchio consiste in una disposizione ingegnosissima, mediante la quale si può in qualunque momento verificare lo stato delle mandorle ed il loro grado di abbrustimento, e ciò senza punto arrestare il moto rotatorio del tamburo, senza toglierlo dal forno e sopratutto senza aprirlo, tutte cose che rincrudirebbero di nocumento alla rapidità del lavoro ed alla qualità del prodotto. Tale disposizione è stata immaginata nel 1849 dai signori Devinck e Dauphy, abili e conosciutissimi fabbricanti di cioccolatte, e consiste essenzialmente in un tamburo ad asse cavo, per cui l'operaio può introdurre una specie di cucchiaio a lungo manico, ed estrarre così dal centro stesso della massa alcune mandorle, dall'esame delle quali argomenta dello stato di torrefazione di tutte le altre.

Ad evitare poi un'azione troppo violenta del calore, si usano abbrustitori a doppia parete, formati cioè di due cilindri o tamburi concentrici, di cui l'interno soltanto gira, quanto al cilindro esterno, esso fa parte d'una specie di carretto che scorre sopra regoli di ferro infissi sul suolo dell'officina, e mercè cui si può facilmente introdurre ed estrarre l'abbrustitore dal forno. La fig. 57 rappresenta un abbrustitore con apposito forno.

Malgrado l'importante miglioramento apportatovi dal Devinck, manca ancora qualche cosa per rendere

Figura 57



perfetto l'abbrustitore del cacao, sopratutto in ordine alla sicurezza ed alla precisione nella condotta del fuoco, e chi ben sanno i cioccolattieri anche i più esperti, che pei capricci del focolare non sempre possono ottenere un prodotto il quale si trovi nelle condizioni da loro dianzi prestabilite.

Nella grande fabbrica dei Menier a Noisiel si sta da qualche tempo esperimentando un sistema di torrefazione continua, e che consiste in una serie di tubi metallici riscaldati e che sono percorsi automaticamente dal cacao.

La durata di un'operazione nell'abbrustitore ordinario è di circa 45 minuti, e sarà buon riuscita quando la buccia sarà tanto gonfiata da staccarsi facilmente, e la mandorla, separata dal suo involucro mentre è calda, possa stritolarsi fra le dita senza schiacciarsi.

Abbrustito il cacao, si lascia raffreddare a mezzo, e quindi se ne rompe la buccia. Quando si opera sopra piccole quantità, si ricorre per tale scopo ad un mezzo semplicissimo, si versano cioè le mandorle sopra una tavola e si fa scorrere sopra di esse un rotolo di legno premendovi sopra leggermente. Nella fabbricazione industriale si ricorre però sempre a mezzi di maggiore potenza e più economici. Talora è un mulino di legno composto di una tramoggia, in fondo alla quale trovansi due cilindri guerniti di chiodi senza punta, l'uno dei quali è fisso e l'altro gira spezzando le bucce senza toccar le mandorle; mediante una vite si possono avvicinare fra loro a poco a molto i due cilindri, secondo la grossezza dei semi. Tal altra volta è anche una macina a ci-

tendo, che rompe nello stesso tempo le bucce ed i semi, i quali vengono così in certo qual modo predisposti per le operazioni ulteriori. Intanto le bucce, si aggiunge una manciata di mandorle e di cortecce per separare la maggior parte di queste dalle prime, si opera pesta con un crivello per separare il residuo e gli embrioni, ma per ottenere separarsi perfettamente le bucce e le parti minute, si rimonda il cacao colla mano, sarbondone tutti al più i frantumi per la quantità più comune.

Fabbricazione della pasta di cioccolatte. — Per la fabbricazione del cioccolatte propriamente detta si seguono vie totalmente diverse, secondo che si tratta della piccola produzione, o della produzione industriale.

Diremo brevemente della prima, quantunque abbia perduto moltissimo della sua importanza e siano quasi scomparsi i piccoli fabbricanti, e ci occuperemo più diffusamente della seconda.

Quando il cacao è abbrustito e mondato posto in un mortaio di ghisa, precedentemente scaldato con brace accesa, tale operazione deve farsi il più prontamente che si può, affinchè sia finita mentre che il mortaio si raffredda, in tali condizioni la materia grassa del cacao si rammolisce e, se si è pestato regolarmente, riducesi il tutto in una pasta molle. Allora cominciasi ad aggiungere una parte dello zuccaro, d'ordinario un terzo, si continua a pestare finchè la materia, che per l'aggiunta dello zuccaro erasi fatta dura pel raffreddamento subito, sia di nuovo perfettamente rammollita; vi si aggiunge un altra terza parte dello zuccaro pestando di nuovo, e quando la pasta siasi ridotta molle e bene omogenea, non rimane che a macinarla sulla pietra da cioccolatte.

La pietra da macinare il cioccolatte, che d'ordinario è di granito, di porfido talvolta, è convenientemente inclinata, la sua larghezza è di 45 centim. per 55 di lunghezza (dimensioni ordinarie), è tutta quanta solcata da scanalature trasversali le une vicine alle altre. Si colloca sopra una forte tavola onde portarla all'altezza utile al lavoro dell'operaio. Si sottopone un braciere alla pietra, acciò si scaldi alquanto, e la pasta, tolta dal mortaio e messa in un bacino stagnato, si colloca presso il braciere per tenerla calda.

L'operaio prende col coltello un po di pasta, la stende sulla pietra e con un cilindro di legno o di ferro la macina, commovendo e quello su movimento dall'alto in basso e viceversa, e un poco di moto rotatorio, affinchè tutte le parti rimangano sottoposte all'azione del cilindretto. Quando la pasta è divenuta affatto liscia ed omogenea, e se liquefatta immediatamente in bocca senza lasciare verun rimanoglio, la macinazione è compiuta. Se toglier quindi la pasta dalla pietra col coltello, si sottomette altra pasta da macinare, e ripetesi la medesima operazione fino a che siasi macinata tutta la materia. Allora tutta la pasta macinata viene riposta sulla pietra e vi si mescola l'ultima terza parte di zucchero, mescolato cogli aromi che vi si vogliono aggiungere.

La vaniglia, che non può essere polverizzata nel solito modo, si taglia con un coltellino in minutissimi pezzi, si macina a freddo sulla pietra, aggiungendovi un poco di zucchero candito che aiuta molto l'operazione di ridurla in tenuissime particelle, e, quando è perfettamente divisa, si aggiunge a poco a poco tutto lo zucchero, e finisce accuratamente un miscuglio, s'incorpora poi colla pasta. Si ripete sulla massa, a piccole porzioni per volta, la macinazione sulla pietra per dare alla pasta l'ultimo grado di omogeneità, e si divide per ultimo in porzioni di determinato peso, che si colmano in istampi di latta stagnata. Tali stampi devono poi subire una specie di trepidazione e di scuotimento, onde la pasta si faccia ad occupare perfettamente e interamente tutte le parti degli stampi, a tal fine si dispongono sopra un pezzo di lamiera e sopra una leggiera tavola di legno, che si operatore scuoterà fino a che la superficie del cioccolatte sia fatta ben liscia e non altro più sopraggiunge.

Il metodo che abbiamo descritto, oltre che riesce troppo faticoso per l'operaio, non può soddisfare, per la sua lentezza, ai bisogni della consumazione, singolarmente accresciuta da qualche tempo, vi si sostituì quindi il lavoro delle macchine.

La forma di tali macchine può variare non poco, ora sono tronchi di cono o macine ornamentali che girano sopra una piattaforma fissa, ora è la piattaforma che gira, trascinando seco per solo attrito le macine il cui asse allora diventa fisso, ovvero saranno cilindri disposti a guisa di laminatoio, ed animati di movimenti diversi, per modo che la materia possa essere ad un tempo divisa e schiacciata, in taluni casi, finalmente, sono macine di piccolo diametro disposte alla stessa guisa di quelle dei molini, ma munite di prominenze che accorrono verso il centro.

In ordine alla finezza del prodotto, tutti i mezzi di macinazione sopra indicati possono considerarsi egualmente buoni, avvegnachè con qualunque di essi si possa ridurre il cacao a particelle di tal tenuità, che il diametro loro può essere compreso fra $^1/_{100}$ ed $^1/_{200}$ di millimetro. Parrebbe tuttavia dimostrato dall'esperienza che le macine a piattaforma grande, soprattutto se di grandi dimensioni e mosse a grande velocità, sia quella che, sì in ordine alla perfezione ed alla rapidità del lavoro come nello rispetto dell'economia, si merita la preferenza.

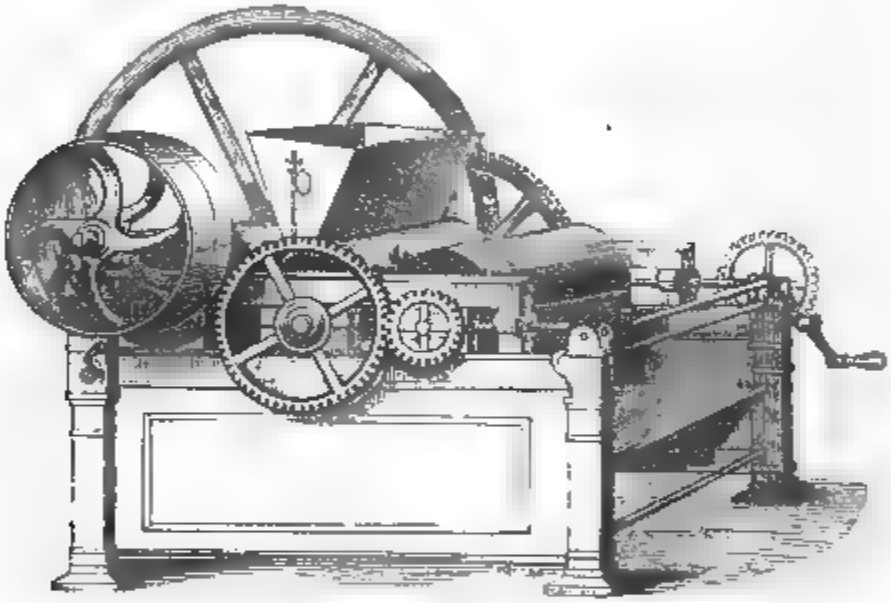
Più che delle forme, dovrà il fabbricante provveduto preoccuparsi della materia di cui sono formate le macine, egli dovrà sempre preferire di gran lunga la macina di granito o di porfido a quella di ghisa,

le quali, oltrecchè vogliono essere troppo sovente racconciate, comunicano sempre cattivo gusto al cioccolatte.

La sola difficoltà che s'opponeva fin qui all'impiego delle macine di granito e di porfido era la troppa loro durezza, per cui l'acciaio anche il più temperato era insufficiente a martellare tali macine quando sono logorate dal continuo fregamento; ma l'applicazione in grande del diamante nero venne ad eliminare del tutto tale difficoltà; per esso il lavoro del granito, anche il più duro, diventa altrettanto agevole quanto quello del marmo e dell'alabastro.

Dobbiamo infine tener parola di una macina a cilindri orizzontali di granito, che trovasi moltissimo in uso soprattutto presso i confettieri ed anche presso non pochi dei nostri cioccolattai. Tale apparecchio, che vedesi rappresentato dalla figura 58, consta di tre cilindri di ghisa a superficie liscia, che sono portati e tenuti solidamente a sito da una robusta intelaiatura di ferro. Tali cilindri sono animati di movimento in senso rispettivamente inverso da un sistema di ruote d'ingranaggio. La materia da macinarsi si versa sopra una tramoggia che la somministra regolarmente ai cilindri, dove è ridotta in pasta più o meno fina, secondo la distanza che li separa. Ma questa distanza può essere regolata in norma dei casi con un sistema di viti di pressione. Il solo inconveniente che si verificò in tale sistema di macinazione è la rigidità della posizione dei cilindri, che li assoggetta talvolta a sforzi meccanici considerevoli, a detrimento della buona conservazione dell'apparecchio e della qualità del prodotto, il quale, pel grandissimo calore sviluppato dallo sforzo meccanico, perde assai del suo aroma. Siffatto inconveniente venne però del tutto eliminato mediante la sostituzione di molle d'acciaio alle viti, per cui la pressione rigida primitiva venne trasformata in pressione elastica.

Figura 58.



Non occorre avvertire che tanto le macine sopra descritte quanto quest'ultima a cilindri di granito devono essere precedentemente riscaldate, sia per mezzo del vapore, sia mediante bracieri, od appositi forni disposti sotto alla piattaforma della macina.

Compiuta la macinazione e ridotto il cacao in pasta molle, vi si incorpora lo zucchero, e quando occorre, le sostanze aromatiche. A tal fine possono utilizzarsi gli stessi apparecchi che servono alla macinazione, in ispecie se trattasi dell'apparecchio a cilindri, il quale è molto acconcio ad operare una perfetta miscela. Nella produzione industriale però è preferibile ad usarsi infatti un apparecchio apposito, il quale si compone d'ordinario d'una grande vasca cilindrica di ghisa ben liscia, con fondo di granito, sul quale si muovono circolarmente attorno ad un asse verticale due tronchi di cono di granito; col mezzo di coltelli o palette infisse sull'asse stesso si ritiene a sito la materia, che altrimenti sfuggirebbe all'azione delle macine.

Nella grande officina di Menier a Noisiella le diverse operazioni occorrenti alla fabbricazione della pasta sono ordinate nel modo seguente:

Il cacao abbrustito, sventato, ridotto a frammenti e sottoposto a rigorosa cernita, si versa in tramoggie, dalle quali è condotto ad una prima macina per ovalo, dissimile da quella di un molino ordinario da cereali, formata, cioè da due macine orizzontali di granito, l'una fissa, l'inferiore, mobile la superiore, la prima è incassata in una specie di vasca di ghisa, le cui pareti sono mantenute da 50 a 60 gradi mediante un tubo a spirale di rame percorso dal vapore. Il cacao arrivando dalla parte superiore penetra fra le due macine pel loro centro e ne esce ridotto in pasta liquida. Passa di qui ad una seconda macina più potente e composta di tre cilindri di granito disposti orizzontalmente e moventisi sopra un fondo fisso di ghisa.

Una disposizione speciale del sistema d'ingranaggio fa sì che possa variare ad il verso del movimento di ciascun cilindro e la rispettiva velocità: così mentre l'uno si muove da destra a sinistra, l'altro va da sinistra a destra, un cilindro farà tre giri, mentre l'altro ne farà cinque o sei, e l'ultimo da nove a dieci. Tale apparecchio è conosciuto col nome di macchina di Hermann. La pasta è ricevuta per ultimo in una terza macina, composta di quattro coni troncati di granito, girenti sopra una macina fissa, pure di granito, incastrata in una piattaforma di ghisa ben liscia.

Dopo queste tre macinazioni successive, il cacao ha acquistato consistenza di pasta molle omogenea e grossa, ed è accenno alla preparazione del cioccolatte. Un apparecchio di mescolazione (*mélangeur*), composto di una grande vasca di ghisa a fondo di granito, ed con circolano due macine verticali, di granito pur esse, riceve la pasta del cacao e lo zucchero, pesate prima esattamente nelle proporzioni prestabilite. Il movimento della macina opera la miscela e se ne ricava un primo prodotto, una specie di cioccolatte grezzo.

Per renderlo in condizioni da poter essere consegnato al commercio, si fa passare successivamente questo primo prodotto per cinque macine consimili a quelle che abbiamo descritte pel cacao, l'ultima delle quali dicesi macina di raffinazione (*raffineuse*).

La pasta molle ed omogenea ottenuta colle operazioni precedenti contiene sempre una certa quantità d'aria sottrapposta, la quale è d'uopo eliminare, potendo nuocere alla omogeneità ed alla bellezza del prodotto. Dopo ciò, la pasta così ridotta in tante piccole porzioni, il peso delle quali varia secondo le esigenze degli acquirenti.

Queste due operazioni possono essere eseguite in due periodi distinti e da due apparecchi diversi, oppure possono essere riunite in uno stesso apparecchio, dove si succedono immediatamente l'una all'altra.

Nel primo caso si sottopone quantità la pasta ad una macina a cilindri di granito, il cui ufficio non è che di schiacciarla onde farne sprigionare le bollicine d'aria sottrapposte, e si porta in seguito nell'apparecchio che deve dividerla in porzioni di egual peso, e che offre nella sua costruzione molta analogia con quello che si usa nella fabbricazione meccanica delle paste di semola. Le diverse porzioni che l'apparecchio commensura, regolarmente divise e pesate, si ricevono entro stampi di latta, che disponendosi gli uni vicini agli altri sopra una tavola mobile, la quale si scuote fortemente per qualche minuto, ad oggetto che la pasta si raccolga bene sopra se stessa e combaci perfettamente con tutte le parti dello stampo. A misura che il cioccolatte si raffredda, si contrae e se ne stacca facilmente.

Tale ultima operazione esige alcune attenzioni. Se la pasta è troppo calda al momento in cui si riceve nello stampo, se ne svolgono dei vapori che condensandosi in gocciolette impediscono l'adesione della pasta allo stampo, e la superficie del pezzo non sarà mai liscia; avviene però il medesimo se la pasta è troppo fredda. Tutti questi inconvenienti sarebbero resi assai maggiori se vi fosse aria sottrapposta nella pasta, in tal caso la superficie del pezzo apparirebbe, dopo il raffreddamento, tutta coperta di piccole cavernosità od ampolle.

Nello officine in cui la produzione si opera in grandi proporzioni si deve poter disporre di spazioni sotterranei onde sollecitare il più che si può il raffreddamento, rendendo così continuo il lavoro e più presto disponibili gli stampi adoperati in precedenza.

Formole diverse per la composizione della pasta. — Si comprenderà di leggieri che le formole per la formazione della miscela devono variare non soltanto in ordine alla varietà grandissima del cacao ed alla qualità della materia prima, ma altresì secondo i documenti adottati dal fabbricante, il prezzo a cui si può o si è obbligati a smerciare il prodotto, e secondo i gusti e le esigenze del consumatore.

Ne consegue perciò che in ordine alla fabbricazione del cioccolatte non è cosa tanto facile lo stabilire un formulario. Rapportandoci tuttavia al sistema generalmente seguito dai fabbricanti nostri, ed al gusto della maggior parte dei nostri consumatori, indichiamo qui alcune ricette, avvertendo soltanto che non vogliamo essere presi in senso troppo assoluto.

1° *Cioccolatte semplice mezzo-fino.*

Cacao Maragnan	chil.	2
Cacao Caracca	»	1
Zucchero	»	3

2° *Cioccolatte semplice fino.*

Cacao Caracca	chil.	3,500
Cacao Maragnan	»	1
Zucchero	»	4

3° Cioccolatte semplice finissimo.

Caccao Porto-Cabello	chil.	4
Zuccaro	»	3

4° Cioccolatte ordinario.

Caccao Guayaquil	chil.	4
Zuccaro	»	6
Farina, fecola e destrina .	»	2

5° Cioccolatte vaniglia.

Caccao Maragnan	chil.	2,500
Caccao Caracca	»	2,500
Zuccaro	»	3,000
Vaniglia	»	0,016

6° Cioccolatte mezza-vaniglia

Caccao Maragnan	chil.	3,500
Caccao Caracca	»	1,500
Zuccaro	»	3,500
Vaniglia	»	0,008

7° Cioccolatte a due aromi.

Caccao Maragnan	chil	2,500
Caccao Caracca	»	1,000
Zuccaro	»	3,500
Vaniglia	»	0,015
Storace calamita	»	0,012

8° Cioccolatte a doppia vaniglia.

Caccao Caracca	chil.	3,500
Zuccaro	»	2,500
Vaniglia	»	0,030

Fra i varii generi di cioccolatte sono conosciuti i così detti *analettici*, i quali si preparano aggiungendo al cioccolatte fino comune e non aromatizzato un sedicesimo circa di polvere di saleppo o di lichene, cui si è tolta parte della sua amarezza colla macerazione in acqua tiepida.

Molte altre sostanze, specialmente toniche, si sono introdotte nel cioccolatte, per cui se ne ha di molte varietà, analoghe ai bisogni dei convalescenti e degli individui spossati e indeboliti: citiamo, fra gli altri, l'ormai famoso cioccolatte colla revalenta arabica, e quello col magistero di bismuto. Si conosce poi ancora il così detto *cioccolatte osmazomico*, che si prepara aggiungendo al cioccolatte di buona qualità una piccola porzione di quella sostanza eminentemente nutritiva che è conosciuta col nome di osmazoma.

Chiudiamo questo nostro articolo facendo osservare come lo scopo principale che i cioccolattai pare siansi prefisso è, per una parte, di eliminare l'impiego delle mani dal lavoro della pasta di caccao; dall'altra, quello di evitare per quanto è possibile il contatto di tal pasta col ferro. È poi inutile che aggiungiamo come in tutte le grandi fabbriche la scelta delle varietà commerciali sia considerata, a giusto titolo, come la base di una buona fabbricazione, e che le specie di provenienza diversa debbano pesarsi e mescolarsi in proporzioni bene studiate.

Il primato di tale fabbricazione, che un tempo spettava all'Italia ed alla Spagna, ora pare invece appartenga tutto alla Francia, la quale esporta annualmente per oltre un milione di cioccolatte. Nel 1866 tale esportazione vi ha raggiunto un valore di 1,287,807 lire.

Il segreto di tale prevalenza della nostra vicina sta tutto, a nostro avviso, nella perfezione dei meccanismi e nella bontà dei prodotti, e ne sembra quindi che non sarebbe difficile ai nostri fabbricanti di riprendere l'antico posto in tale produzione, se, procurando di raggiungere la massima economia e perfezione nel lavoro, abbandonassero il cattivo sistema, generalmente invalso, di aggiungere alla pasta del caccao fecola ed altre materie estranee (1).

CIOCCOLATTE (FALSIFICAZIONI DEL) (*igien.*) — L'aspetto fisico del cioccolatte, e, per chi ha il gusto esercitato, anche il sapore, servono a dare notevoli indizii se sia, o no, falsificato colla aggiunta di sostanze estranee, o colla sottrazione di alcuno dei suoi componenti.

Il cioccolatte di buona qualità, se è in pezzi, ha un colore bruno chiaro che volge più al rosso che al nero, ha una superficie liscia, compatta e brillante; se è di cattiva qualità, toccato colle dita, la sua superficie si fa smorta, perdendo la lucentezza caratteristica.

La frattura del cioccolatte deve essere omogenea, con grana fina e compatta, non si deve rompere senza notevole sforzo, e deve produrre in tale caso un rumore secco. Deve stemperarsi facilmente nell'acqua e nel latte riscaldato, e, messo in bocca, deve sciogliersi con prontezza, lasciando una certa impressione di fresco.

Fatto essiccare a 100°, deve diminuire assai poco di peso, e se la diminuzione è maggiore del 3 per 100 circa, è segno che vi fu aggiunta acqua per frode, o per renderlo più molle, come si usa per ottenere il così detto cioccolatte malleabile.

Una delle frodi più comuni si fa mescolandovi un eccesso di zuccaro. In tal caso il cioccolatte perde in tutto o in parte i suoi caratteri fisici e il suo sapore. La quantità di zuccaro si può determinare lavando con acqua fredda il cioccolatte polve-

(1) Al signor Giuliano ed ai signori fratelli Stratta, abilissimi fabbricanti di cioccolatte in Torino, e che colla più distinta cortesia ci fornirono gran copia d'interessanti particolari sulla fabbricazione del medesimo, siano lieti di tributare qui i più sinceri ringraziamenti.

rizzate e facendo evaporare il liquido ottenuto che contiene lo zucchero disciolto.

La destrina, che si mescola pure talvolta, si ricerca sciogliendo prima con acqua fredda il cioccolatte, il liquido filtrato e fatto evaporare lentamente lascia depositare lo zucchero cristallizzato, nell'acqua madre rimane la destrina perchè quest'acqua si colora in rosso violetta colla soluzione d'iodo.

Di frequente si falsifica mescolandovi varie sorta di farine di cereali e di fecole, anzi può spesso si fa uso di fecola di patate. Egli è per ciò che i cioccolatti di inferiore qualità trattati con acqua calda e raccolti a lungo con questa per preparare la bevanda detta cioccolata, forniscono un liquido di aspetto più denso che non si dovrebbe ottenere col cioccolatte puro, il quale trattato con acqua calda fornisce sempre un liquido scorrevole, il quale anche dopo prolungata ebollizione diventa poco consistente, non acquistando mai la consistenza più o meno gelatinosa o pastacea propria delle sostanze farinose dopo la cottura. Egli è in questo modo che si falsifica per lo più quando si vende in bevanda, perchè così si ha il vantaggio di avere un cioccolatte che fa più schiuma e che costa meno sia per il minor valore delle farine in confronto del cacao, che per potersi adoperare con maggior dose d'acqua, senza che il consumatore spesso se ne accorga. Questa frode permette di vendere le bevande a base di cioccolatte a prezzi minori come vogliono i consumatori, che così spesso si contentano dell'apparenza.

La fecola e in generale le sostanze farinose si riconoscono poi in modo più sicuro col microscopio e coll'iodo. Se comincia a lavare sopra un filtro il cioccolatte con etere per esportare le sostanze grasse, quindi, scacciato l'etere coll'evaporazione spontanea, si lava con acqua fredda per togliere lo zucchero e le altre sostanze solubili in essa, si esamina al microscopio. Alcuni trascurano anche la lavatura con acqua e con etere le quali sono utili ma non sempre indispensabili. L'esame col microscopio si fa dopo avere bagnato il cioccolatte con una debole soluzione d'iodo. Evaporato l'etere spontaneamente, i granelli rimangono colorati in azzurro, e perciò sono più facili da distinguere. I granelli di amido proprii del cacao sono molto più piccoli di quelli della maggiore parte delle fecole estranee specialmente di quella di patate, e hanno una forma diversa (vedi Amido chem. pat.). Inoltre i granelli di amido del cacao perdono facilmente l'iodo per evaporazione spontanea all'aria libera, mentre gli altri non lo perdono. Perciò i primi si scolorano spontaneamente, mentre i secondi conservano permanente la loro tinta azzurra, in meno di una mezz'ora i granelli di amido del cacao, lasciati all'aria, si scolorano. Si può anche spesso riconoscere la presenza della fecola nel cioccolatte nel seguente modo: se ne prende un grammo, si ruscha e si fa bollire in un decilitro d'acqua per 4 a 5 minuti, e filtra; quando il liquido è freddo vi si aggiunge una soluzione acquosa satura d'iodo. Se il cioccolatte è puro, si ha una colorazione verdastra, se invece contiene fecola si ha un colore azzurro.

Il cioccolatte fabbricato spogliando prima il cacao di tutta o di parte della materia grassa che contiene, si riconosce trattandolo con etere o con solfuro di carbonio. Facendo evaporare in seguito questi liquidi si ottiene il burro di cacao per residuo, da la quantità del quale si può riconoscere se vi fu sottrazione di materia grassa. Come norma si deve ritenere che il cacao contiene dal 30 a 40 per 100 di burro, e perciò il cioccolatte senza di zucchero e di altre sostanze ne deve contenere poco meno, se poi contiene altre sostanze ne conterrà proporzionatamente una quantità minore.

La materia grassa che si estrae dal cioccolatte coll'etere o col solfuro di carbonio deve avere un sapore gradevole ed essere fusibile da + 24 a + 25° centigr. Se invece il cioccolatte venne falsificato coll'aggiunta di sostanze grasse estranee, esse o il grasso che se ne estrae hanno un sapore meno gradevole e spesso di rancido, inoltre il grasso ha un punto di fusione diverso da quello indicato.

Si aggiungono talvolta al cioccolatte varie sorta di paste di semi oleosi, come quelle di arachide, di noci, di mandorle; ma questa frode ne altera il sapore, come l'aggiunta di grassi estranei. Un tale prodotto stemperato poi nell'acqua lascia per sedimento la massa o paste aggiunte.

Un sedimento analogo si forma nel cioccolatte stemperato nell'acqua calda se esso è falsificato coll'aggiunta della buccia dei semi del cacao o di segatura di legno, oppure di analoghe sostanze estranee. Se invece il cioccolatte è puro, trattato in tal modo forma solo una grande leggerezza un deposito, il quale è assai poco notevole, e si distingue meno nettamente dal liquido superiore che non in caso di frode.

In Inghilterra si trovò spesso il cioccolatte falsificato mescolandovi ocre o diverse altre materie coloranti rossigne. Talvolta vi si trovarono perfino mercurio grezzo e creta calcare. Simili frodi si riconoscono col mezzo dell'incenerazione, perchè se un che il cioccolatte puro non deve dare mai più del 3 o del 4 per 100 di cenere, di colore grigiastro.

Si commettono altre frodi nel cioccolatte sostituendo gli aromi preziosi con quelli ordinari, con aromi di qualità inferiore. Così alla vaniglia del Messico si sostituisce polvere di corteccia meno pregiata, e alla vaniglia dei Bourbon di Bourbon. Queste frodi rendono il cioccolatte di sapore assai meno squisito, ma sono spesso difficili da riconoscere in altro modo che col gusto, col quale però la frode si distingue

facilmente. Il bozzolo poi si riconosce anche per la maggior persistenza del suo aroma a temperatura elevata, in confronto colla vaniglia.

Fra le diverse alterazioni del cioccolatte si devono ancora notare quelle che sono prodotte dall'uso di cacao avariato, nel qual caso il sapore del prodotto può riuscire più o meno sgradevole, secondo il grado di alterazione del cacao, senza che si possa con mezzi chimici riconoscere l'alterazione stessa.

Un'alterazione notevole accadde, parecchi anni or sono, nel trasporto dall'America in Europa di un carico di cacao. La nave che era carica nel tempo stesso anche di foglie di tabacco, fece acqua e questa, dopo aver sciupato il tabacco, si sparse anche nei sacchi di cacao, sicchè questi certi ne furono imbevuti. Il cacao così alterato, non ostante il suo odore forte di tabacco, fu adoperato a fabbricare il cioccolatte, ma si ottenne un prodotto che cagionò gravi sconcerti nella salute di coloro che ne fecero uso.

CIOCCOLATTE (igiene). — La composizione chimica del cacao e l'esperienza mostrano il grande potere nutritivo del cioccolatte. Il cacao contiene due volte di più di sostanze azotate che non la farina di frumento, contiene ventiquattro volte di più di materia grassa, una quantità notevole di amido e di sostanze minerali. Si crede poi che l'aroma del cacao promuova la secrezione della saliva e del succo gastrico. Coll'aggiunta di zucchero che si adopera nella fabbricazione del cioccolatte, si ottiene un alimento completo. Nel Messico e in altre regioni vicine il cacao e il cioccolatte formano la base dell'alimentazione di molti individui, i quali sono in istato di notevole benessere come quelli che si nutrono di altro cibo comunemente creduto più alimentare del cacao. Nell'Europa meridionale l'uso del cioccolatte è molto esteso, sebbene non si consumi in così larga copia come nelle regioni ove cresce la pianta del cacao. In Europa il cioccolatte si usa per lo più a modo di bevanda, cioè stemperato nell'acqua. Ma a torto si collocò, così preparato, fra le bevande ordinarie, piuttosto si dovrebbe collocare fra gli alimenti solidi stemperati nell'acqua, e si deve, quando l'acqua non si trova in eccesso esorbitante, considerare come più nutritivo delle minestre ordinarie.

Il cioccolatte non si confà a tutti gli individui, e alcuni lo digeriscono con difficoltà, per la copia di grasso che contiene. Ad altri riesce un alimento troppo eccitante forse per la caffeina che contiene, e perchè favorisce lo sviluppo delle malattie di cuore a coloro che vi sono predisposti. Laonde con ragione molti igienisti raccomandano di farne uso moderato, e questa avvertenza è molto più necessaria per il cioccolatte condito con aromi, come la cannella e la vaniglia. Egli è per ciò che chiamasi comunemente *cioccolatte di sanità* quello che è privo di aroma.

Col cioccolatte stemperato nell'acqua calda si prepara la bevanda chiamata col nome di cioccolatte. Per ottenere questo, si diluisce nell'acqua bollente il cioccolatte rapato o ridotto in polvere, e si prosegue a riscaldarlo per alcuni minuti, agitando finchè la dilezione sia compiuta. Al momento di servirlo si deve agitare vivamente, affinchè abbia una densità omogenea in tutta la massa. È cattiva maniera quella di far bollire il cioccolatte, perchè così perde molto del suo aroma. Si usa solo o diluito con latte, con caffè o con altri liquidi congeneri.

CIOCCOLATTI MEDICINALI (*farm.*). — Si chiamano medicinali i cioccolatti ottenuti mescolando, col mezzo del riscaldamento e coll'aiuto di mucilagine di gomma adragante, diverse sostanze medicinali col cioccolatte ordinario. Questo prodotto serve in tal caso come un veicolo atto a conservare diverse sostanze medicinali e a renderle non sgradevoli al palato. I nomi specifici delle varie sorta di cioccolatti medicinali sono tolti dalla natura del medicamento che entra a farne parte, o dalle proprietà medicinali del prodotto, così si hanno i cioccolatti ferruginosi, magnesiaci, colla scammonea, quelli antelmintici, analettici e simili. Non vi ha quasi alcuna sostanza medicinale che sia incompatibile col cioccolatte, nella composizione del quale non entri altro che cacao e zucchero, perciò si possono avere moltissime sorta di questi preparati farmaceutici. Alcuni medicamenti sarebbero però incompatibili col cioccolatte alla cannella, e sono tali i composti di ferro e quelli di antimonio, perciò il cioccolatte che serve come veicolo di medicamento è quello che è privo di aromi.

Daremo alcuni esempi di formole di cioccolatti medicinali.

Cioccolatte antelmintico.

Calomelano	parti	20
Santonina	»	10
Zucchero	»	60
Pasta di cacao rammollita a cioccolatte già preparato	»	200

Si mescolino e si facciano pastiglie oppure grosse pillole del peso di 2 grammi ciascuna.

Cioccolatte ferruginoso.

Ferro ridotto coll'idrogeno	parti	25
Cioccolatte	»	5000

Si mescolino a caldo e se ne facciano pastiglie o tavolette contenenti ciascuna 20 centigrammi di ferro ridotto.

Cioccolatte purgativo.

Scammonea polv.	parti	16
Cioccolatte alla vaniglia	»	500

invece della scammonea si può far uso della gialappa e del calomelano.

CIOTTOLI (*chim. min.*). — Frammenti di roccie che perdettero gli spigoli ed angoli taglienti di frattura pel logorarsi tra loro, o contro roccie, in parte nel rotolare in balìa dell'acqua di una corrente, oppure nel rimaneggiamento delle onde marine sui lidi; i ciottoli di acqua corrente sono ellissoidali, discoidali quelli di lido.

La grossezza dei ciottoli dipende dalla tenacità e durezza della roccia, dalla lunghezza del tragitto percorso o del tempo del rimaneggiamento, dalla violenza delle onde o della corrente. Di ciottoli cementati o agglutinati sono i conglomerati (*vedi* CONGLOMERATI) o le puddinghe (*vedi* PUDDINGHE).

CIOTTOLO DI EGITTO (*chim. min.*). — Varietà di diaspro (*vedi* DIASPRO) detto egiziano, perchè incontrasi nelle vicinanze delle piramidi d'Egitto: è a zone brune giallastre concentriche, più cupe all'esterno che all'interno; frequentemente dendritico. Pare che le zonature e le dendriti siano dovute a fenomeni di imbevimento e infiltrazione di acque con elementi minerali disciolti.

CIPOLLA (*Allium cepa* Linn., *Allium sativum* di altri botanici) (*chim. agron.*). — Specie del genere dell'aglio, che viene coltivata dall'età più remota per alimento e condimento, e che si crede originaria dell'Egitto, ma che più probabilmente fu colà trasportata dall'Alta Asia nelle migrazioni preistoriche dei popoli.

I caratteri che distinguono la cipolla, la quale, come l'aglio, appartiene alla famiglia delle liliacee, sono una radice bulbosa, tonicata, stiacciata, delle foglie cilindriche, fistolose, lunghe un piede e più; uno stelo nudo, fistoloso, tumido alla sua parte inferiore, più alto delle foglie, dei fiori rossastri disposti in testa all'estremità dello stelo.

Nell'arte culinaria usasi quale alimento stimolante, che però è meglio gustato dai popoli meridionali, i quali perciò la coltivano assai estesamente.

La cipolla coltivata annovera moltissime varietà, tre delle quali sono le meglio conosciute, cioè:

1° La cipolla comune, di un rosso violaceo all'esterno, ed anche giallastra talvolta, con bulbo largo e piatto, e munita di sapore molto pronunziato: è una delle varietà le più ricercate anche perchè nell'inverno si conserva benissimo.

2° La cipolla di Spagna, di color giallo citrino, di sapor dolce e carne tenera, la quale per questa qualità viene consumata e mangiata cruda, ma che non si conserva lungamente.

3° La cipolla d'Egitto, o rocambola, od aglio porro, la cui carne è grossolana, e si conserva poco tempo, ma che stando in terra sfida più di ogni altra varietà le intemperie delle stagioni.

La composizione chimica della cipolla è ancora poco conosciuta. Noi possediamo un'analisi della medesima eseguita dal Fourcroy e dal Vauquelin, la quale è solamente qualitativa, e nella determinazione della qualità stessa delle sostanze immediate che conterrebbe la cipolla si trova qualche nome troppo indeterminato per non desiderare che si ritorni da qualche chimico sull'argomento.

Nel bulbo questi chimici hanno notate le seguenti sostanze:

Un olio volatile acre e contenente del solfo.
Una grande quantità di zucchero non cristallizzabile.
Molta gomma.
Della materia azotata rassomigliante al glutine dei cereali.
Della cellulosa.
Degli acidi fosforico ed acetico liberi.
Del fosfato e del citrato di calce.

Horsford, che ha studiato più accuratamente la cipolla, asserisce che dessa contiene 93,78 per 100 di acqua, e 6,22 di materia solida, e che nella materia solida vi sarebbe 1,18 di azoto. Essiccata completamente, la cipolla conterrebbe 7,33 per 100 dello stesso corpo, per cui apparirebbe un cibo abbastanza nutriente.

Herepath, studiando la composizione delle ceneri di questo legume, trovò che dopo essere stata disseccata la cipolla lasciava 5,43 per 1000 di ceneri, delle quali la composizione centesimale era la seguente:

Acido solforico	5,900
— fosforico	19,660
Potassa	43,000
Soda	traccie
Cloruro di sodio	3,382
Calce	23,765
Magnesia	4,013
Ossido di ferro	traccie
Silice	0,280
	100,000

Il Berthier ha per esso analizzate le ceneri di cipolla rossa. Le cipolle esaminate da questo diligente chimico erano state acquistate sul mercato di Parigi, erano perfettamente sane, non presentavano alcun germoglio, ed avevano la grossezza di una mela spiola. La misura di un litro ne conteneva 20, e pesava 500 grammi.

Il Berthier le collocò in una bacinella di terra, posta al fuoco, ed ivi le lasciò disseccare lentamente, il che seguì raggrinzandosi esse un poco, ma non cangiando molto di volume, e non esalando altro che un odore debolissimo. Carbonizzate ed abbruciate con fiamma, e senza incontrare difficoltà, abbandonarono 0,05 di ceneri composte nel seguente modo

Solfato di potassa	0,144	0,400	1,000	0,0072
Cloruro di potassa	0,040			0,0020
Carbonati alcalini	0,216			0,0108
Fosfato di calce	0,380	0,600		0,0190
Carbonato di calce	0,120			0,0060
Carbonato di magnesia	0,400			0,0050
				0,0500

CIPOLLINO (*chim. min.*). — Per Brongniart il *cipollino* era un calcare cristallino schistoso compenetrato da venule o foglietti di un altro minerale che gli davano la schistosità e la facile separabilità in fogli, ed in una sezione normale ai fogli stessi presentano una listatura di tinte diverse da rassomigliare a ciò che si osserva in una sezione di una cipolla. Per il Cotta il *cipollino* comprende anche la *miralente* o calcare micaceo di Cordier. Però oggidì si dà dai litologi e dai lapidari il nome di *cipollino* al solo calcare cristallino bianco talcifero. Per Cordier il cipollino forma la terza varietà del calcare cristallino non sedimentario; invece è oggidì ammesso che il cipollino è un calcare metamorfico, giacchè intimamente connesso con schisti talcosi di non dubbia origine metamorfica. Per Omalius il cipollino fa parte delle *ofiolici*, le quali invero sono impasti di calcare e di serpentina.

Talora il talco è uniformemente diffuso nel calcare, ed allora il cipollino è omogeneo, nel caso più frequente è zonare, e talora pseudo-frammentario e ghiandolare, cioè a noduli bianchi chiusi in reticoli di talco.

Dai lapidari dicesi *cipollino statuario* il marmo bianco pentelico attraversato da vene verdastre e grigie, il marmo cipollino o carrisio proveniva in tempi antichi dall'alto Egitto, e ne furono perdute le cave, esso è zonare, a zone di talco, ora ingrossato, ora strozzato, per cui il calcare fa tanti noduli bianchi allineati, nelle false breccie di cipollino o macchia di Serravezza è pseudo-frammentario, a parte calcare violacea mescolata a talco e mule.

Il cipollino, calcare talcifero, si trova in Grecia, in Norvegia, nei Pirenei, in Africa, nel Tirolo, nell'Italia incontrasi bei cipollini in Corsica, a Stazzema e Molino nelle Alpi Apuane, a Caravagna nella Liguria, nelle Alpi occidentali.

CIRROLITE (sin. *kirrolite*) (*chim. min.*). — Fosfato allumino, compatto, idratato, di color giallo pallido. Durezza = 5, peso specifico = 3,08.

Analisi di Blomstrand.

Pb^4O^6	41,17
Al^2O^3	20,54
FeO	0,91
MnO	2,24
PbO	0,11
MgO	0,21
CaO	29,37
H^2O	5,06

Trovasi nella miniera di ferro di Westana in Iaveria.

CIRTOLITE (*chim. min.*). — Varietà di zircone, in parte alterato. Si riportano le analisi di Cooke (I), e di Knewitan (II).

	I.		II.
SiO^2	27,90		26,38
ZrO^2	66,93		60,78
Fe^2O^3	2,57	FeO	3,63
U^2O^3	—		1,59
CeO	—		2,07
SnO^2	—		0,47
H^2O	2,19		4,56
	99,59		99,48

CISTERNE (*igiene*). — Dell'acqua piovana che si raccoglie in certi serbatoi, detti cisterne, nei quali si conserva per uso potabile, fu discorso nel vol. 1, pag. 177, qui diremo qualche cosa sulla costruzione dei mentovati serbatoi e sul modo di purificare le acque raccolte. Le cisterne sono di forma tonda od anche quadrata, scavate a parecchi metri di profondità nel suolo, e incamiciate tutto attorno con pietre calcaree e silicee, congiunte da calce o cemento, e il fondo pavimentato similmente, ovvero vestito di uno strato di calce idraulica, affinchè l'acqua non possa infiltrarsi nel suolo circostante. Altri procedono, per sicurezza maggiore, dapprima spalmando l'incavo con argilla, e specialmente il fondo, e sopra murandovi pavimento e pareti con pietre od anche mattoni, e la calce od il cemento per giuntare. Non è a dire come la buona riuscita del lavoro, acciò il serbatoio rimanga ben atto ad impedire le infiltrazioni dall'interno all'esterno, dipenda dalla cura maggiore o minore con cui si congiunsero le pietre, dalla poca o nessuna porosità di queste, e dalla forza del cemento, in ispecie a fronte di un solvente tanto efficace quanto è l'acqua. Ma per la costruzione delle cisterne occorrendo la calce, come vedemmo, ne avviene che allorquando si empiono da principio, l'acqua raccolta si satura di calce, od anche vuotandole e riempendole, la nuova acqua torna a scio-

ghero calce, e così parecchie volte, in modo da acquistare un sapore amaro ed alcalino, e da non essere potabile per veruna maniera. In una cisterna costruita presso Ferrara l'acqua, rinnovata più e più volte, seguitò nondimeno a conservare il sapore acre e caustico, e che in quanto tempo sarebbe occorso a queste rinnovazioni, se il Girardin non avesse suggerito di purificarla col mezzo del carbone animale. Questo non solo assorbe le materie organiche in via di putrefazione, ma toglie pur anche la calce discolta, nè può in cedo all'acqua.

Questa prova della potenza decalcificante del carbone animale sperimentata per altre cisterne e di costruzione recente, e perciò calcifere, e di antica uso, e però con materie organiche e feccie in decomposizione, farà costantemente ottimi e sicuri risultati, tanto che si può consigliare per l'uno e l'altro dei casi in cui si avessero acque di cisterna da sanificare. Il Girardin verificò che per una cisterna edificata e incamiciata di fresco con nuovo cemento occorrono 4 chilogrammi di carbone animale polverizzato per ogni ettolitro di acqua contenutavi.

In una cisterna vecchia, con acqua calcifera, della tenuta di 200 ettolitri di acqua all'incirca, bastarono 10 chilogr. di carbone animale a conseguire il punto effetto.

Le cisterne devonsi tenere coperte con mezzi opportuni per impedire che non vi cada dentro il polviscolo atmosferico od altro, rinnovare di tempo in tempo per accertarsi che non vi siano affogati degli animali, difendere al possibile dalla luce, perchè, come notò Marchand de Fécamp, l'oscurità fa ostacolo alla vivificazione della materia organica nelle acque.

Tra le cisterne, quelle di Venezia portano il vanto per la solidità della costruzione e per la quantità salubherrima di acqua che fora sono per i bisogni degli abitanti, sì sopra come bevanda e per la cottura delle carni e dei legumi. Il professore B. Bizio, di onorata memoria, combattè e ragionò la proposta di costruirvi l'acqua dei pozzi artesiani, dimostrando quanto sottostasse di purezza a quella delle cisterne, e facendo considerare che per la pubblica salubrità un'acqua meno pura può talvolta non poco nocevole.

In Venezia sussistono 2077 cisterne, delle quali 171 sono pubbliche e 1906 di appartenenza privata, in complesso hanno la capacità di 204.734 metri cubi. Dal pluviometro si desume che l'acqua piovana in tempo cinque volte in un anno, cioè quanto basta perchè ogni individuo possa ricevere 24 litri al giorno, se non che, rimanendone assorbiti dalla sabbia depositrice 8 litri, ne rimangono 16 di disponibili. La loro costruzione secondo i dati che furono consegnati dall'ingegnere Salvatori al Grimaud de Caux, si compie nel modo seguente.

Si scava il terreno fino a 3 metri di profondità, non potendosi oltre, per cagione delle infiltrazioni derivanti dalla lagona, e l'incavo ha forma di una piramide tronca colla base volta al cielo. Per rafforzare il terreno all'intorno vi si forma un armatura di buon legno di quercia o di larice, che si appoggia sul fondo e sui quattro angoli della piramide, e al di sopra dell'armatura si spande uno strato di argilla pura, ben battuta, spianata nella superficie con somma esattezza, avendo riguardo in modo speciale che non vi rimangano intercalati con aria, e di una grossezza che varia a norma dell'ampiezza dell'incavo, essendo di 30 centim. nelle cisterne maggiori. Tale grossezza è bastevole a sostenere la pressione dell'acqua contenuta e ad impedire che le radici delle piante circostanti s'aprano via, fino ad entrare nell'incavo. Così eseguito si colloca nel fondo una pietra circolare concava, simile al fondo di una caldaia, e si mura una parete o camicia circolare, come quella di un pozzo che s'inalzi intorno alla pietra, adoperando mattoni di ottima qualità e congiunti diligentemente, avvertendo che quelli verso il fondo devono essere bucati con fori conici, rinchiudendo la parete più alta del suolo, con orlo alla bocca come suole vedersi nei pozzi comuni. Tra la parete e lo strato d'argilla rimane un ampio spazio vuoto che poi si riempie di sabbia di mare, lavata in precedenza, e ciò fino al termine a cui arriva lo strato argilloso.

Avanti di coprire col pavimento si dispongono in quattro angoli della base della piramide una specie di casse di pietra, una per angolo, che si copre di coperchio pure di pietra a pertugiato. Tali cassettoni stanno in comunicazione per mezzo di un canaletto formato di mattoni che sono adagiati nella sabbia. Il pavimento che copre l'edifizio del a doppia incamiciatura, all'intorno del cavo, è inclinato verso i cassettoni, ossia rispetto ai loro orifizi. L'acqua che cade dal tetto entra nei cassettoni e cola lentamente le commessure dei mattoni che formano i canaletti, attraversa la sabbia, e onde passa nel cavo od interno della cisterna, sboccando dai pertugi contro che sono nel fondo. Quando la cisterna fu costruita colle debite cautele, fornisce acqua fresca, limpida, e che si mantiene inalterata fino all'ultima goccia.

Per meglio assicurarsi dell'inalterabilità dell'acqua, Grimaud de Caux propose di modificare alquanto le cisterne veneziane, eddovvi cioè i cassettoni ed i canaletti in guisa che ciascuna abbiano la tenuta di un metro cubo, ed emporli di carbone vegetale in pezzetti, che devono poi rinnovarsi di tempo in tempo, cioè quando si presuma che ne sia di troppo scemata la facoltà depurativa.

CISTINA (chim. pat.). — Sostanza organica cristallizzata, scoperta da Wollaston (1806) in un calcolo urinario di fanciullo, e che denominò acido cistico ed acido anicico. Berzelius poi le impose nome di cistina.

Prout e Lassaigne la dedusero la formola $C^{40}H^{26}Az^{2}O^{4}$, ma in seguito vi si riscontrò grande quantità di calce (Thaulow, Boussingault e Malaguti), e la sua formula fu stabilita $C^{40}H^{26}Az^{2}SO^{4}$.

Essa trovasi dei calcoli urinari. Polverizzato un calcolo di cistina si tratta con ammoniaca, si filtra e si evapora, così deponesi la cistina cristallizzata. Si può anche trattare il calcolo cistinoso con potassa caustica, e aggiungere alla soluzione un eccesso di acido acetico, allora deponesi in belle tavole esagonali.

È una sostanza incolora ed inodora. Cristallizza più frequentemente in prismi o lamine esagonali, che si distinguono dai cristalli d'acido urico sciogliendosi nell'ammoniaca ed evaporando, si avrà così un deposito cristallino se è cistina, o un residuo amorfo in caso di acido urico, costituito da urato ammonico.

Non ha azione sui reattivi colorati, è insolubile nell'acqua, nell'alcole, negli acidi acetico, tartarico, citrico, e nel carbonato d'ammoniaca. Ha tendenze basiche per cui combinasi cogli acidi minerali, e si conosce un solfato, cloridrato, fosfato e nitrato di cistina; quest'ultimo specialmente è cristallizzato in lamine o più spesso in aghi sottili ed allungati.

Gli alcali minerali la sciolgono. Distillata a fuoco vivo produce del carbonato d'ammoniaca, acido cianidrico, prodotti solforati, e lascia un carbone spugnoso. Gettata sul carbone ardente o riscaldata su lamina di platino si rigonfia e si infiamma senza fondersi, mandando intenso odore d'aglio caratteristico e calcinata a scaldare piuttosto quantità.

Le ricerche fatte sino ad ora sulla cistina non condussero ad alcun risultato sicuro intorno alla sua costituzione chimica.

Oltre al trovarsi nei calcoli urinari, la cistina fu scoperta da Virchow e Claeti anche nel fegato, ed anzi vi si riscontrò in grande quantità nel caso di atrofia gialla acuta, per cui comparvero nelle urine. Nei sedimenti urinari se ne trovò alle volte sino 0gr 50 a 1gr 00 per 1000 d'urina.

Non si conosce con sicurezza l'origine della cistina nell'organismo. Sembra che l'emissione di cistina possa riprodursi per varie generazioni in una stessa famiglia (Bird).

Anche quando l'organismo trovasi in perfetta salute può riscontrarsi cistina nelle urine, e ciò anche per cinque o sei anni, in qualche caso fu osservato che la sua quantità aumenta col lavoro intellettuale, attività fisica, e tutto ciò che favorisce le metamorfosi organiche. Raramente trovasi sciolta nelle urine, ma quando ciò fosse, aggiungendo all'urina dell'acido acetico, la cistina si depone cristallizzata, e potrà essere osservata al microscopio.

Quando vi ha frequente emissione di cistina, allora questo stato morboso dicesi cistinuria (Bird).

Calcoli di cistina. — La cistina è la sola sostanza solforata trovata sino ad ora nei calcoli urinari, e in un medesimo calcolo se ne trovò sino al 97 per 100. In certi casi ne forma solo il nucleo. In alcune collezioni inglesi, su cento calcoli, 5 sono di cistina, e in una collezione di 208 calcoli, 11 hanno per nucleo la cistina.

Ken ha osservato il caso d'una donna di 30 anni, che emise 13 calcoli cistinosi per un'apertura fistolosa tra l'ombelico e il pube. Bien trovò un calcolo in cui la cistina era unita al carbonato di magnesia. Anche nei cani furono trovati calcoli cistinosi.

Un calcolo umano aveva la seguente composizione: 2,30 cistina, 1,02 fosfato, 21,62 carbonato calcare e 67 fosfato di calce.

I calcoli cistinosi generalmente sono poco voluminosi, ma Civiale ne citò uno grosso come un uovo di pollo. Sono arrotondati, a superficie liscia, ma alle volte ineguali con parecchi tubercoli, di colore giallo-verdastro, che, secondo Golding Bird se sono di cistina quasi pura, cambiano di colore e da gialli diventano grigi o di un azzurro verdastro. La loro struttura è cristallina e non vi si scorgono zone concentriche. Il peso specifico varia a seconda dei componenti, così, ad esempio, un calcolo composto di 97,5 di cistina e 2,5 di fosfato calcare aveva d = 1,57 (Wollaston), un altro che conteneva 91 di cistina aveva d = 1,13 (Taylor). Questi calcoli non sono molto duri, si possono intaccare coll'unghia e cadono facilmente in processo della litotrizia (Civiale).

Diremo in breve delle reazioni chimiche per riconoscere i calcoli cistinosi. Polverizzato finamente il calcolo, si sottoporrà alle seguenti reazioni:

1° Riscaldata su lamina di platino brucia con fiamma turchiniccia senza fondersi e svolge odore d'aglio.

2° Altra porzione dovrà sciogliersi nell'ammoniaca, e la soluzione evaporata abbandonerà la cistina cristallizzata.

3° Si scioglierà nella potassa e soda, e le soluzioni dovranno precipitare coll'aggiunta d'acido acetico.

4° La reazione caratteristica è la seguente, dovuta a Liebig: si tratta una parte della polvere del calcolo con una soluzione potassica di ossido di piombo, al calore si avrà così un colorimento nero per solfuro di piombo formatosi. Si avrebbe la stessa reazione riscaldando la sostanza con una soluzione di acetato basico di piombo.

Qualora la cistina sia la sola sostanza solforata trovata nel calcolo, per averne la quantità basterà dosare il solfo (vedi ANALISI ORGANICA, vol. II, p. 180) ed il peso di questo moltiplicarlo per 3,75.

CITISINA (chim. gen.). — Alcaloide scoperto da Husemann e Marmé nei semi di *cytisus laburnum*, e che si riscontra anche in tutte le parti della pianta, meno la legnosa, e in tutte le piante del genere cytisus. Si prepara macerando i semi contusi nell'ac-

que macerata coll'acido solforico, filtrando il liquido, neutralizzandolo colla calce, precipitando coll'acetato di piombo in eccesso, neutralizzando di nuovo col carbonato di soda e svaporando. Allorquando il liquido sia ridotto a piccolo volume, si aggiunge tannino che vi induce un precipitato, conservando la reazione alcalina al liquido. Si lava con rapidità il precipitato fioccoso, si stempera nell'acqua saturata con litargirio, e si scalda, sognitando finché il liquido non sia più colorato dal percloruro di ferro. Si filtra, si svapora a secco e si ripiglia coll'alcole. Si filtra e si svapora la soluzione alcoolica, e se ne ottiene un residuo sciropposo, il quale trattato con acido nitrico concentrato e con 6 ad 8 vol. di alcole, fornisce da prima, nel raffreddarsi, una poltiglia di materia resinosa, indi bei cristalli di nitrato di citisina, che si purifica.

Volendosi ottenere l'alcaloide, si mescolerà il nitrato secco od in polvere con potassa concentratissima, e si scalderà finché la citisina si separi in forma di materia oleosa. Dopo lavata con acqua, trattata di nuovo con potassa, e rilavata ancora, si imporrà ad un affusso di acido carbonico affine di convertire in carbonato la potassa rimanente adesente. In allora si scioglierà nell'alcole assoluto, si svaporerà la soluzione alcoolica sino a sciroppo, e si porrà a raffreddare. L'alcaloide, nel raffreddarsi, si consolidera in massa cristallizzata.

La citisina ha per formola $C^{20}H^{12}Az^2O$, non è deliquescente, possiede sapore amaro e caustico, si fonde a 154°,5 e si sublima a più forte calore in aghetti lunghi talvolta più di un centimetro. Si scioglie in qualunque proporzione nell'acqua e nell'alcole, ed è quasi insolubile nell'etere, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e nella benzina.

È fra gli alcali organici uno dei più gagliardi, scaccia l'ammoniaca a freddo dalle combinazioni saline.

Il cloroidrato di citisina è cristallizzabile e solubile nell'acqua.

Il nitrato di citisina è in prismi con due atomi di acqua di cristallizzazione.

Gli altri sali di citisina sono difficilmente cristallizzabili, e parte di essi non si mostra atta a cristallizzare. Si conoscono i cloruri doppi col mercurio, il platino e l'oro.

La citisina in istato di nitrato e diluita assai, precipita col doppio sodure di potassio e di mercurio, dà inizialmente un precipitato rosso bruno, dapprima amorfo, indi cristallino, coll'iodure di potassio iodurato; coll'acqua bromata dà un precipitato di colore giallo arancio, quand'anche in soluzione molto allungata, coll'acido solforico concentrato non ingenera colorazione, ma gettandovi pezzetti di bicromato di potassa, succede lo sviluppo di una nota gialla, che si fa bruna e in ultimo verde, se in cambio del bicromato si aggiunga acido nitrico, la materia apparisce di un giallo arancio.

Marmé ne studiò le proprietà fisiologiche, e la trovò fornita di azione emetica. Somministrandone qualche gramma ad un grosso cane, per via d'iniezione sottocutanea, lo uccise, e si vide che opera per asfissia, dacchè, provocando la respirazione artificiale, si potè vincere gli effetti del veleno.

Il nome di citisina fu dato anche da Lassaigne e Chevallier ad una materia amara estratta dal *cytisus laburnum*, Paschier, che la studiò, la disse identica colla cytisina, ma dalla descrizione che ne fecero e dai caratteri attribuitile risulta chiaramente che si trattava di una sostanza impura, cioè di un misto di più corpi esistenti nell'estratto alcoolico dei semi.

CITISO (*Cytisus laburnum*) (chim. agric.). — È un arboscello grande, dell'altezza di cinque a sei metri, con la scorza verdastra, le fronde lunghe e pendenti, peloso e portate da lunghi picciuoli, i fiori grandi e gialli ed a forma di grappoli pendenti. Cresce naturalmente sulle Alpi e le montagne dell'Europa, e si coltiva da lungo tempo nei giardini per ornamento, al che contribuisce più colle sue fronde pendenti che per il vivace colorito dei suoi fiori.

Il citiso però non merita soltanto l'attenzione dei coltivatori come pianta di diletto, ma anche sotto il punto di vista della sua utilità. Il legno è assai duro, pieghevole ed elastico: quello del centro è nero nei vecchi piedi, e si crede che di esso si servissero anticamente i popoli barbari per fabbricarsene gli archi da scagliare in guerra, può essere anche sostituito al castagno per farne dei cerchi da botte, delle bacchette da pergolati, e dei pali; i tornitori e gli stipettai lo apprezzano, perchè prende una bella levigatura ed è ben venato, e ne formano poi delle saggiole, degli strumenti musicali da fiato, delle tabacchiere ed altri piccoli mobili. È difficile a putrefarsi, anche lasciato esposto alle intemperie, in montagna, dove trovasi assai comune, le sue foglie sono mangiate avidamente dal bestiame ovino, il quale le preferisce a quelle di quercia, specialmente quando sono secche.

Disseccandosi il legno perde un ventiquattrissimo del proprio volume, ed Emilio Bechi trovò nello stesso:

Peso di un metro cubico chil. 660.

Carbone	190
Materie volatili	810
Cenere	10
	1000

e ne somministrarono, abbruciandolo, calorie 3148.

CITIRACONATI (chim. gen.). — Essendo l'acido citraconico bibasico, si hanno due serie di sali, 1° i

citraconati neutri o bimetallici, $C^6H^2O^4Me^2)^1$, 2^a) citraconati acidi o monometallici, $C^6H^3O^4Me$

Citraconato acido di potassio — Si ottiene neutralizzando l'acido citraconico con carbonato di potassio ed aggiungendo altrettanto acido libero al liquido: esso forma pagliette solubilissime. Sembra che esista anche un altro sale maggiormente acido (Beup).

Citraconato neutro di potassio, $C^6H^2O^4K^2$. — Preparasi facendo reagire l'acido libero con carbonato potassico in massa polverulenta. Aggiungendo alla soluzione di questo sale del bromo a piccole porzioni alla volta, svolgesi anidride carbonica, e si produce un olio pesante, poco solubile negli alcali allungati: acidulando il liquido si depone altro prodotto oleoso, che qualche volta cristallizza, che deriva dall'acido citraconico per la seguente reazione (Cahours, 1847), e che dicesi acido bromotriconico, isomero con l'acido dibromobutirrico

$$\underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{ac. citraconico}} - CO^2 + Br^2 = \underbrace{C^5H^5BrO^4}_{\text{ac. bromotriconico.}}$$

L'acido bromotriconico oleoso si scioglie nell'acqua e nell'etere, ma poco nell'acqua: è assai più pesante dell'acqua, ha odore debole che col riscaldamento diviene irritante: a contatto della baryta concentrata si riscalda, svolge particolare odore, e pare che si scomponga, perchè cogli acidi non si separa più. Colla baryta alcalina debole e bollente si trasforma in acido monobromocrotonico:

$$\underbrace{C^5H^5BrO^4}_{\text{ac. bromotriconico}} = \underbrace{C^5H^5BrO^2}_{\text{ac. bromocrotonico}} + HBr$$

Il *bromotriconato di ammonio* è ben cristallizzato ed è $C^5H^5BrO^4(AzH^4)+C^5H^6BrO^4$; il *sale di argento*, $C^5H^5BrO^4Ag$, è un precipitato caseoso. Il *bromotriconato d'etile*, $C^5H^5BrO^4(C^2H^5)$, è un liquido incoloro e denso, che subisce una parziale scomposizione quando si distilla. L'acido bromotriconico cristallizzato dà sali alcalini cristallizzati, ha la stessa composizione dell'acido oleoso, ma può distillare quasi senza alterazione.

La materia oleosa nostra che, come sopra dicemmo, si forma nel preparare l'acido bromotriconico, e che non si scioglie nella baryta allungata di potassa, è molto densa, non si scioglie nell'acqua, ma sciogliesi in ogni proporzione nell'alcole e nell'etere: sottoposta alla distillazione si scompone. La sua composizione risponde alla formola $C^3H^3Br^3O$, che è quella dell'aldeide tribromopropionica, o dell'acetone tribromato.

Quando il bromo agisce sul citraconato di potassio in presenza di un eccesso di alcali si forma dell'acido bromoticonico, $C^5H^5BrO^4$, che ha la stessa composizione dell'acido bibromopropionico. L'acido bromoticonico si scioglie parzialmente negli alcali (la parte che rimane indisciolta è identica a quella che si forma nella precedente reazione), ed è degli acidi riprecipitato in fiocchi cristallini: si può con qualche precauzione distillare senza alterarlo, è poco solubile nell'acqua fredda, un poco più nell'acqua a 100°, ma solubile nell'alcole e nell'etere.

Citraconato di sodio. — Sale incristallizzabile, solubilissimo nell'acqua.

Citraconato acido di ammonio, $C^6H^3O^4(AzH^4)$. — Si forma neutralizzando la soluzione dell'acido citraconico con ammoniaca, ed evaporando il liquido: esso cristallizza in aghi rilucenti.

Citraconato acido di argento, $C^6H^3O^4Ag$. — Si prepara evaporando la soluzione del citraconato neutro nell'acido citraconico, e forma grossi cristalli più solubili di quelli del sale neutro medesimo.

Citraconato neutro di argento, $C^6H^2O^4Ag^2$. — Aggiungendo all'acido citraconico del nitrato di argento ed un poco di ammoniaca, si depone il citraconato bargentico in forma di precipitato voluminoso; e sciogliendo questo nell'acqua bollente, per raffreddamento si ottiene cristallizzato in aghi rilucenti. Dall'acqua madre per mezzo di accurata evaporazione si depongono prismi esagonali di aspetto adamantino, con una molecola d'acqua di cristallizzazione. La soluzione ammoniacale del citraconato bargentico posta ad evaporare nel vuoto lascia una massa solubilissima nell'acqua.

Citraconato acido di calcio, $(C^6H^3O^4)^2Ca+3H^2O$. — Cristallizza in lamine inalterabili all'aria, ma a 140° annerisce e lascia libero dell'acido.

Citraconato neutro di calcio, $C^6H^2O^4Ca+5H^2O$. — Saturando l'acido libero con la calce, ed evaporando la soluzione a bagno maria, si ottiene il sale neutro amorfo: se si scioglie di nuovo nell'acqua fredda, e si pone il soluto ad evaporare spontaneamente, si formano cristalli macroscopici, riuniti in aghi, oppure in dendriti, che all'aria vanno in efflorescenza (Kommerer). La soluzione acquosa evaporata a bagno maria dà il sale allo stato amorfo.

Citraconato acido di stronzio, $(C^6H^3O^4)^2Sr+3H^2O$. — Forma grossi prismi spesso troncati negli spigoli longitudinali.

Citraconato neutro di stronzio, $C^6H^2O^4Sr$. — Cristallizza confusamente, ed è efflorescente.

Citraconato acido di baryta, $(C^6H^3O^4)^2Ba$. — Forma aghi setacei.

Citraconato neutro di baryta, $C^6H^2O^4Ba$ (seccato a 100° c.). — Saturando a caldo l'acido citraconico con carbonato di baryta, deponesi in seguito al raffreddamento il citraconato neutro di baryta: esternato con l'acido derivato dall'acido latteo, si presenta nell'aspetto di polvere cristallina, che contiene 14,62 per 100 di acqua ($=2^1/_2H^2O$).

Citraconato acido di piombo $(C^5H^3O^4)^2Pb$ (seccato a 140°). — Forma piccoli cristalli giallastri, e si ottiene sciogliendo il sale neutro in un grande eccesso di acido.

Citraconato neutro di piombo, $C^5H^6O^4.Pb$. — Se si aggiunge poca ammoniaca all'acido citraconico, poi dell'acetato piombico, si ottiene un precipitato bianco, che coll'ebollizione diviene cristallino: i cristalli sono anidri, ma il liquido nel raffreddarsi lascia deporre una polvere bruna che contiene H^2O.

Affondendo acetato di piombo nel citraconato neutro di ammonio, si forma un precipitato, che colla dissecazione prende aspetto gommoso, e contiene $2H^2O$, ma fatto bollire nell'acqua madre diviene anidro e cristallino. Dai citraconati alcalini il sottoacetato di piombo fa precipitare un sale basico cristallino e polverulento, poco men che insolubile nell'acqua, — $C^5H^4O^4Pb,PbO$.

Degli altri citraconati che seguono, poco si conosce di preciso.

Citraconato di magnesio. — Disseccato, si presenta in massa diafana, a frattura cristallina, molto solubile nell'acqua.

Citraconato di nichelio. — Il sale neutro forma una massa verde-gommosa, il sale acido, invece, crosta cristalline verdi.

Citraconato neutro di cobalto. — Forma grani cristallini rossi.

Citraconato di ferro. — Il sesquiossido di ferro idrato si discioglie lentamente nell'acido citraconico.

Citraconato di manganese. — È in masse opache e viscose.

Citraconato di stagno. — Si presenta in forma di precipitato bianco.

Citraconato di mercurio (al minimo). — In forma di precipitato bianco.

Citraconato di etile, $C^5H^4O^4(C^2H^5)^2$. — È questo l'unico etere citraconico che si è fino ad ora preparato; e si ottiene o distillando una mescolanza di alcole e di acido citrico con acido solforico, in modo da scomporre l'etere citrico che si forma (Marchand), oppure facendo agire dell'acido cloridrico gasoso sopra una soluzione alcolica di acido citraconico (Malaguti).

È un liquido amaro, che bolle a 225° con parziale scomposizione; a 16°,5 la sua densità è uguale a 1,04; solubile in ogni proporzione nell'alcole e nell'etere, è poco o punto solubile nell'acqua, che a poco a poco lo rende acido.

CITRACONICI AMMIDI (*chim. gen.*). — Tre sono le sostanze ben conosciute di questo gruppo, ad ognuna delle quali corrisponde un'anilide o fenilammide, e qualche prodotto iodato o nitrosostituito. Le seguenti formole ne rappresentano la struttura chimica e derivazione loro:

$$\textit{Citraconammide},\ (C^5H^4)\left\{\begin{matrix}(CO.AzH^2)'\\(CO.AzH^2)'\end{matrix}\right\} = \underbrace{C^5H^4\left\{\begin{matrix}CO.OAzH^4\\CO.OAzH^4\end{matrix}\right\}}_{\text{citraconato neutro di ammonio,}} - 2H^2O$$

$$\textit{Citraconimmide},\ (C^5H^4)\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}(AzH)'' = \underbrace{(C^5H^4)\left\{\begin{matrix}CO.O(AzH^4)\\CO.OH\end{matrix}\right\}}_{\text{citraconato acido di ammonio,}} - 2H^2O$$

$$\textit{Acido citraconammico},\ (C^5H^4)\left\{\begin{matrix}CO.AzH^2\\CO.OH\end{matrix}\right\} = C^5H^4\left\{\begin{matrix}CO.O(AzH^4)\\CO.OH\end{matrix}\right\} - 2H^2O$$

Citraconammide, $C^5H^4O^2(AzH^2)^2$. — Sembra che questa ammide si formi quando si scalda l'anidride citraconica in una corrente di gas ammoniaco: la reazione ha luogo con svolgimento di calore, ed il prodotto è costituito da una materia giallastra e viscosa, che completamente fredda presentasi in massa vetrosa, e a contatto dell'acqua si trasforma in citraconato acido di ammonio.

Citraconimmide, $C^5H^4O^2(AzH)''$. — Si ottiene disciogliendo l'acido citraconico in una quantità di ammoniaca sovrabbondante, il liquido si evapora fino a secchezza, il residuo rigonfia molto, ma non si scalda al di sopra di 180°, diversamente il prodotto si scompone.

La citraconimmide è materia oleosa, ha color giallo d'ambra, non si scioglie nell'acqua fredda; a contatto dell'acqua bollente una piccola porzione si scioglie, il restante prende aspetto pieoso. La soluzione acquosa raffreddandosi lascia deporre delle gocciolette che più tardi divengono solide; pur tuttavia allo stato polverulento essa è molto igroscopica, anche nell'alcole è poco solubile. Fatta bollire con ammoniaca si converte, a quanto sembra, in citraconato ammonico.

Fenilcitraconimmide o *citraconanile*, $C^5H^4O^2.AzC^6H^5$ (Gottlieb, 1851).

Mescolando anidride citraconica con anilina si svolge molto calore, e se si espone la mescolanza per qualche tempo a bagno maria, si ottiene una massa cristallina di fenilcitraconimmide. La quale puossi preparare anche facendo bollire o concentrare una soluzione acquosa di acido citraconico, cui siasi aggiunto dell'anilina. L'acido citraconico ha grande tendenza a trasformarsi in fenilcitraconimmide,

tanto che non si riesce ad ottenere il citraconato d'ammoniaca nè anche aggiungendo questa base ad una soluzione di acido citraconico, o di bicitraconato di ammonio. Si forma ancora questa stessa sostanza distillando anidrina ed acido mesaconico insieme mescolati, oppure sottoponendo all'azione del calore l'acido fenilitaconammico, acido itaconanilico.

Con qualunque di queste maniere ottenuta, la fenilcitraconammide è accompagnata da piccola quantità di una materia pesciosa, da cui si priva facendola cristallizzare nell'acqua bollente.

La fenilcitraconammide cristallizza in aghi incolori, fonde a 96° formando un liquido alcune giallastro, più pesante dell'acqua; scaldata con cura e in piccola quantità al di sopra di 100° si sublima facilmente senza alterarsi; il suo vapore ha leggiero odore di rosa, ma eccita la tosse. Essa è poco solubile nell'acqua; molto invece si scioglie nell'alcole e nell'etere, le sue soluzioni non sono alterate dall'opalescenza di calce; anche a freddo si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo in rosso-bruno, ma aggiungendo dell'acqua la fenilcitraconimmide si separa inalterata.

Iodofenilcitraconammide o citraconiodanile, $C^{14}H^{10}O^{4}$ $AzC^{6}H^{4}I$.

Se si fa bollire l'iodanilina con molto acido citraconico si ottiene l'*iodofenilcitraconammide*, che è poco solubile nell'acqua fredda, e facilmente si purifica facendola cristallizzare nell'acqua bollente.

Essa cristallizza in sottili aghi giallastri più piccoli di quelli della fenilcitraconammide; è molto solubile nell'alcole. Scaldata tanto che fonda si scompone svolgendo materie vaporose, mentre che una certa parte si sublima inalterata.

Dinitrofenilcitraconammide o citracondinitranile, $C^{14}H^{10}O^{4}$ $AzC^{6}H^{3}(AzO^{4})^{2}$ (Gottlieb, 1852). — Si ottiene trattando la fenilcitraconammide con acido nitrico ed acido solforico concentrato mescolati insieme; la reazione è molto vivace, e perciò si deve introdurre la materia organica a piccole porzioni alla volta nella mescolanza acida, la quale conviene sia raffreddata con ghiaccio; diversamente producesi un corpo resinoide. Dal liquido che resulta da questa reazione si precipita con acqua non fredda il prodotto nitrocostituito, si lava, si scioglie nell'alcole bollente e si purifica con carbone animale.

La dinitrofenilcitraconammide cristallizza in aghi incolori, aggruppati intorno ad un centro, è molto solubile nell'alcole, massime a caldo, pochissimo invece solubile nell'acqua. Il calore la imperfetta, e poco dopo la scompone con una leggiera esplosione.

Gli acidi puri non l'alterano; ma i carbonati alcalini la scompongono in dinitranilina ed acido citraconico; ma se si interrompe la reazione in tempo, si può riconoscere la formazione dell'acido dinitrofenilcitraconammico, che precede quella scomposizione.

Acido citraconammico, $C^{14}H^{10}O^{4}$ OH AzH^{3} (Gottlieb, 1851). — Non si conosce questo acido allo stato libero, ma si ha ragione bastante per ritenere che si formi il suo sale ammonico allora quando si pone a bollire con ammoniaca della citraconammide.

I suoi sali sarebbero incristallizzabili; quello di bario si precipita dalla soluzione acquosa per mezzo dell'alcole in forma di fiocchi giallastri, fonde facilmente se è umido, ma seccato non fonde ad anco a 100° c.; il sale di piombo e quello d'argento son poco studiati, ma, come quello di bario, presentano ambedue proprietà assai diverse, secondo che sono umidi o secchi.

Acido fenilcitraconammico o acido citraconanilico, $C^{14}H^{10}O^{4}$ $OH,AzHC^{6}H^{5}$ (Gottlieb, 1851). — Si forma facendo bollire per un quarto d'ora la fenilcitraconammide con soluzione allungata di ammoniaca; al liquido raffreddato si aggiunge acido acetico in eccesso, e per tal modo si depone l'acido fenilcitraconammico sotto forma di precipitato cristallino, che si lava con acqua fredda, e per purificarlo si discioglie a caldo in un miscuglio fatto con parti eguali di alcole a 80° ed etere, la prima materia che cristallizza è l'acido fenilcitraconammico puro, ma il prodotto che si ottiene nelle successive cristallizzazioni è commisto a fenilcitraconammide.

L'acido fenilcitraconammico puro si foggia in piccoli cristalli rilucenti, ha reazione acida, è poco solubile nell'acqua in ispecie a freddo. Esso scomponesi con grande facilità, e nel prepararlo se ne perde molto; giacchè il suo sale ammonico, come tutti gli altri sali che può dar luogo, si scompone in ammoniaca ed acido citraconico. Anche fondendolo dà acqua e fenilcitraconammide. Aggiungendo nitrato di argento si forma un precipitato bianco, che poi annerisce in ispecie nell'acqua bollente; la soluzione resta depone in seguito cristalli di citraconato di argento.

Se si scalda acido fenilcitraconammico con acqua e carbonato di barite non si può ottenere che citraconato baritico.

Acido dinitrofenilcitraconammico, $C^{14}H^{10}O^{4}$ OH $AzHC^{6}H^{3}(AzO^{4})^{2}$.

Facendo bollire la dinitrofenilcitraconammide con una soluzione allungata di carbonato di sodio, ed avendo cura di non prolungare di troppo l'ebullizione, si forma il sale sodico di questo acido, alla cui soluzione fredda aggiungendo dell'acido cloridrico, si forma un precipitato cristallino, che sciolto nell'alcole prende la forma di larghi aghi quasi incolori, ai quali però poi resta tenacemente aderente una materia colorata di giallo scuro.

Il sale argentico si ottiene precipitando col nitrato d'argento il dinitrofenilcitraconammato d'ammonio, e cristallizza in pagliette giallastre.

CITRACONICO ACIDO (*acido pirocitrico o citribico*,

$C^5H^6O^4 = C^3H^3(CO)^2(OH)^2$ (Lassaigne, 1822). — Si forma questo acido lasciando all'aria umida l'anidride citraconica, che si ottiene sottoponendo all'azione di elevato calore l'acido citrico, oppure l'acido lattico, esso è isomero con l'acido itaconico e con l'acido mesaconico.

Preparazione. — Si scalda il prodotto oleoso, che si ottiene distillando a secco l'acido citrico entro adatto apparecchio, e si raccolgono due liquidi diversamente pesanti: il più leggiero è acqua, il più pesante è anidride citraconica. Questa, riposta in vasi mal chiusi, attrae dall'aria l'umidità, si rapprende dapprima in massa cristallina, che poi si liquefà di nuovo (Crasso). Appena si è formata una certa quantità di cristalli, si premono tra carta assorbente, e si disseccano ad una temperatura che non superi 50° c.

Proprietà. — L'acido citraconico forma prismi a quattro faccie con troncature sugli spigoli, è privo di odore, ha sapore acido ed amarognolo, arrossa la laccamuffa, a 10° si scioglie in 8 p. di acqua, nell'alcole e nell'etere si scioglie facilmente. Esso fonde a 80°, se si tiene esposta una piccola quantità di questo corpo per molto tempo a 100° c., convertesi nel suo isomero acido itaconico (Robiquet e Gottlieb): se si riscalda a 212° distilla dapprima dell'acqua, indi dell'anidride citraconica

$$\underbrace{C^5H^6O^4}_{\text{ac. citraconico}} - H^2O + \underbrace{C^5H^4O^3}_{\text{anid. citraconica.}}$$

L'acido citraconico, come il suo isomero acido itaconico, può direttamente combinarsi con due atomi di bromo, e dar origine ad un prodotto che possiede la composizione dell'acido dibromopirotartarico, ma differente da questo per le sue proprietà: quindi Kékulé distinse i due acidi bromati con i nomi di acido itadibromopirotartarico l'uno, di acido citradibromopirotartarico l'altro.

Se si mescola del bromo molecola a molecola con acido citraconico unito al suo peso d'acqua, si svolge subito del calore, ma perchè la reazione si compia, si riscalda il miscuglio col bagno maria, evaporando poi il liquido si ottengono cristalli solubili nell'alcole e nell'etere di acido *citradibromopirotartarico*, $C^5H^6Br^2O^4$ (Cahours e Kékulé, 1862).

Il *sale di calce* di questo acido è poco solubile e si ottiene facilmente per doppia scomposizione di un sale alcalino, facendo bollire la sua soluzione acquosa si svolge acido carbonico, e si forma bromocrotonato di calce (Kékulé)

$$\underbrace{(C^5H^4Br^2CaO^4)^2}_{\text{citradibromopirotartarato di calce}} = 2CO^2 + CaBr^2 + \underbrace{(C^5H^5BrO^2)^2Ca}_{\text{bromocrotonato di calce.}}$$

Facendo bollire per qualche minuto l'acido citradibromopirotartarico con lescivia alcalina debole, ed aggiungendo poi un acido, depongono un nuovo prodotto cristallizzabile, l'*acido bromoprepellitico* di Cahours, che sarebbe meglio dire acido monobromocitraconico, $C^5H^5BrO^4$. L'acido citradibromopirotartarico sottoposto all'azione del calore si scinde in acqua, acido bromidrico ed anidride bromocitraconica (Kékulé).

$$C^5H^6Br^2O^4 = HBr + H^2O + C^5H^4BrO^3.$$

L'acido monobromocitraconico non può ottenersi che facendo agire il bromo sull'anidride citraconica, ma si disidrata anche alla temperatura ordinaria nell'aria secca.

L'acido nitrico concentrato mercè l'aiuto di leggiero calore reagisce vivamente sull'acido citraconico, svolgendo molto gas, e producendo, tra le altre, una sostanza oleosa, che poi si rapprende in massa cristallina giallastra, dalla quale Baup separò per mezzo dell'alcole due prodotti nitrici (*nitrite* e *dinitrite*) di differente solubilità, i quali non sono stati sottoposti ad esame elementare.

Se si fa bollire l'acido citraconico con l'acido nitrico allungato, esso si converte nel suo isomero acido mesaconico, mentre si forma dell'acido ossalico ed una sostanza azotata non determinata. Scaldando acido solforico ed acido citraconico mescolati insieme si svolge subito ossido di carbonio, e verso la fine la massa incomincia a svolgendo acido solforoso. Il prodotto della reazione, trattato con acqua e saturato con carbonato di piombo, produce un sale dotato di sapore astringente e nauseante, e di reazione acida, che può ottenersi coll'evaporazione in forma di polvere cristallina, insolubile nell'alcole, ma solubilissima nell'acido nitrico.

L'idrogeno nascente (amalgama di sodio ed acqua) trasforma l'acido citraconico in acido pirotartarico (Kékulé)

$$\underbrace{C^5H^6O^4}_{\text{ac. citraconico}} + H^2 = \underbrace{C^5H^8O^4}_{\text{ac. pirotartarico.}}$$

L'acido iodidrico gli fa subire una modificazione isomerica che lo conduce allo stato di acido mesaconico. L'acido ipocloroso converte l'acido citraconico in acido cloracitramalico (Carius).

$$\underbrace{C^5H^6O^4}_{\text{ac. citraconico}} + \underbrace{HClO}_{\text{acido ipocloroso}} = \underbrace{C^5H^7ClO^5}_{\text{acido cloracitramalico.}}$$

La formula di costituzione dell'acido citraconico, $(C^3H^3)''' \begin{cases} (CO.OH)' \\ (CO.OH)' \end{cases}$, indica due affinità libere, in virtù delle quali esso può fissare Br^2, H^2 ecc., e di ragione dei diversi numeri dell'acido stesso, nei quali il gruppo (CO.OH) satura ora alcune, ora alcune altre affinità.

CITRACONILE (ossido di) e **CITRACONICA ANI-**

DRINE, $(C^4H^4)(CO^4)O$ (Robiquet, 1837) — Il prodotto oleoso che ottiene nel distillare a secco l'acido citrico è costituito per la massima parte da questa anidride, e riscaldando la stessa prodotto oleoso in una storta fino a che entri in ebollizione, si raccoglie un liquido, che dividesi in due strati: il più leggiero è acqua, il più pesante è l'anidride citraconica, che si purifica distillandola di nuovo. Si potrebbe preparare anche scaldando fino all'ebollizione l'acido citraconico o distillando l'acido latteo.

L'anidride citraconica è un liquido assai fluido, privo di colore e di odore, a 14° la sua densità è = 1,247; assorbe umidità dall'aria, ed agitandola con acqua vi si discioglie lentamente, trasformandosi in acido citraconico. Bolle a 212°, ma è trascinata in discreta quantità dal vapore dell'acqua. Assorbe il gas ammoniaco secco con svolgimento di calore, e dà origine alla citraconammide, reagisce nello stesso modo coll'ambra, producendo fenilcitraconammide.

L'anidride citraconica trattata con acido solforico di Saxonia a 150° svolge anidride carbonica; a 220° dà un misto di questo stesso gas e di ossido di carbonio, lasciando un residuo nero e compatto. Il bromo la converte in anidride monobromocitraconica (Kékulé, 1862), e con molta probabilità dapprima si forma un anidride dibromopirotartarica per l'addizione di Br^4, che poi si scinde in acido bromidrico ed anidride bromocitraconica (vedi *Azione del bromo sull'acido citraconico*, a pag. 525).

L'anidride bromocitraconica si scioglie lentamente nell'acqua fredda, rapidamente invece nell'acqua calda, formando acido monobromocitraconico, ma ciò non ostante si può far cristallizzare nell'acqua bollente in pagliette rilucenti, se la soluzione è allungata, a motivo della facile scomposizione dell'acido monobromocitraconico per opera dell'acqua bollente.

Il cloruro di fosforo trasforma l'anidride citraconica nel cloruro corrispondente.

Cloruro di citraconile, $C^4H^4O^2Cl^2$ (Gerhardt e Chiozza, 1853) — Versando nel percloruro di fosforo il prodotto liquido e rettificato della distillazione a secco dell'acido citrico, succede una viva effervescenza, e sottoponendo il liquido che ne risulta alla distillazione passa dapprima molto oxicloruro di fosforo, poi, a temperatura verso 175° c., si raccoglie il cloruro di citraconile mescolato ad anidride citraconica, da cui si separa distillando due o tre volte col percloruro di fosforo, e raccogliendo ciò che passa tra 175 a 190°, infine si purifica distillandolo un altra volta.

Il cloruro di citraconile è liquido assai scorrevole, fumante, molto irritante, ha odore che ricorda la paglia inumidita, a 15° la sua densità è circa 1,4, bolle a 175° alterandosi un poco. Esposto all'aria umida si trasforma in acido cloridrico ed acido citraconico cristallizzato. A contatto dell'alcole assoluto si scioglie scaldandosi molto, e l'acqua separa dalla soluzione un liquido pesante, con odore di frutta, che sembra essere citraconato.

Anche con ammoniaca reagisce svolgendo calore e producendo fenilcitraconammide cristallizzata in lamine nacree.

CITRAMALICO ACIDO,

$C^5H^6O^5$ $(C^2H^3)OH(CO.OH)^2$ (Carius, 1862) (*chiom. gen.*) — Dal acido cloracitramalico, che si forma per l'addizione del acido ipocloroso all'acido citraconico, derivato per sostituzione inversa dell'idrogeno al cloro l'acido citramalico, che è un omologo dell'acido malico

$$\underbrace{C^5H^7ClO^5}_{\text{ac. cloracitramalico}} + H^2 = HCl + \underbrace{C^5H^8O^5}_{\text{ac. citramalico}}$$

Per preparare questo acido si scalda una soluzione contenente un decimo di acido cloracitramalico con zinco metallico fino a che si svolge idrogeno, oppure si aggiunge una certa quantità di acido cloridrico, e si digerisce per qualche tempo collo zinco. Il liquido che ne risulta si neutralizza con ammoniaca, si allunga con molta acqua, si precipita colla quantità precisamente necessaria di acetato di piombo, si lava il precipitato, si sospende nell'acqua, e si scompone con gas acido solfidrico. La soluzione acida separata colla filtrazione dal solfuro di piombo, si evapora a bagno maria, ed il residuo si discioglie a più riprese in piccola quantità di acqua, evaporando ogni volta la soluzione, fino a che il prodotto sia privo di acido cloridrico. Lo stesso si purifica con carbone animale, si evapora la soluzione, ed il liquido sciropposo che rimane si dissecca nel vuoto.

L'acido citramalico si presenta in massa amorfa trasparente, che all'aria cade in deliquescenza e si converte in liquido viscoso, fonde al di sotto di 100° c., a 130° somministra un prodotto distillato acquoso acidissimo, si rende annerisce e rigonfia a 160° c. L'acido contenuto nel distillato è l'acido citraconico, che si produce per la eliminazione di una molecola di acqua.

$$C^5H^8O^5 - H^2O = C^5H^6O^4.$$

L'acido citramalico sembra attivamente inattivo.

Citramalati. — Dei sali dell'acido citramalico, si preparano facilmente quelli neutri e bimetallici, i sali monometallici ed acidi pare siano amorfi. I citramalati dei metalli pesanti non si sciolgono nell'acqua, ma si sciolgono nell'acido citramalico libero e nei sali di potassio e di ammonio, formando sali acidi o sali doppi, che pare siano amorfi.

Il sale *potassico*, $C^5H^6O^5,K^2$, e quello di *ammonio*

formano tavole romboide, fusibili a moderato riscaldamento.

Il *sale di barite*, $C^6H^6\overset{\cdot\cdot}{Ba}O^7 + H^2O$, precipita quando si satura con acqua di barita l'acido citramalico, riscaldando il liquido prende forma granulosa, nell'acqua bollente si scioglie in discreta quantità, ma non si depone di nuovo col raffreddamento, evaporando la sua soluzione si formano granuli cristallini, che nel liquido concentrato tornano a disciogliersi, ed in ultimo si ottiene una massa friabile, screpolata, quasi trasparente.

I *citramalati di piombo* sono due: 1° *citramalato piombico*, $C^6H^4O^7Pb$, che si ottiene per doppia scomposizione tra un citramalato potassico e l'acetato di piombo, e si presenta in fiocchi cristallini bianchi, che facendo bollire il liquido divengono granulosi senza fondersi; 2° *citramalato basico*, $C^6H^4O^7Pb,\overset{\cdot\cdot}{Pb}H^2O^2$, che si forma nelle stesse condizioni del precedente adoperando citramalato di ammonio leggermente alcalino.

Il *citramalato di argento* si ottiene per esso per doppia scomposizione sotto forma di precipitato voluminoso, solubile nell'acido libero, a 60° si scioglie nell'acqua, che raffreddandosi lo lascia cristallizzare in aghi sottili e corti, aggruppati a mo' di stella.

Acido clorocitramalico, $(C^2H^3Cl)(OH)(CO.OH)^2$ — Se si neutralizza con carbonato di barite una soluzione contenente 1 per 100 di acido citraconico, e si agita con acido ipocloroso in certa sovrabbondanza, dopo 24 ore, separando prima tutto il mercurio con idrogeno solforato, e la barite con acido solforico, si ottiene, evaporando il liquido a bagno maria, l'acido clorocitramalico.

Questo prodotto si scioglie in ogni proporzione nell'acqua e nell'alcole, non cristallizza, fonde al di sopra di 100° c., e può in parte distillare inalterato. Esso forma sali neutri bimetallici cristallizzati, che coll'ebollizione si scompongono in citratartarato e cloruro alcalino, mentre i sali acidi e monometallici in tal caso non si alterano (Carius).

$$\underbrace{C^6H^5ClO^6K^2}_{\text{clorocitramalato di potassio}} + H^2O = \underbrace{C^6H^5O^6K}_{\text{citratartarato di potassio}} + \underbrace{KCl}_{\text{cloruro di potassio}}$$

I *clorocitramalati di potassio e di ammonio* sono deliquescenti e difficilmente possono essere ottenuti privi di cloruri; quello di potassio è anidro, e si rappresenta colla formula $C^6H^5ClK^2O^6$, quello di barite, $C^6H^5Cl\overset{\cdot\cdot}{Ba}O^6 + 2(H^2O)$, si ottiene per la reazione dell'acido ipocloroso coll'acido citraconico, e per la successiva saturazione del liquido con carbonato di barite; è poco solubile nell'acqua fredda, e cristallizza in piccolissime tavole appartenenti ad un prisma romboidale obliquo, quello di *piombo*, $C^6H^5Cl\overset{\cdot\cdot}{Pb}O^6$, è bianco, insolubile, e si ottiene per doppia scomposizione, quello di *argento* costituisce un precipitato voluminoso, che si colora rapidamente per l'azione della luce, convertendosi in una mescolanza di cloruro di argento ed argento metallico. Tutti e due questi sali precipitati di recente si sciolgono in un eccesso di acido clorocitramalico e nell'acido acetico.

CITRATARTARICO ACIDO, $C^6H^8O^8 = (C^2H^3)''(OH)^3(CO.OH)^3$ (Carius, 1863) (chim. pur.). — Questo acido, che è omologo dell'acido tartarico, si forma allorquando si fa bollire, come dicemmo parlando dell'acido clorocitramalico, una soluzione acquosa di clorocitramalato bipotassico.

Per prepararlo si aggiunge dell'idrato di barite ad una soluzione di monoclorocitramalato di barite (vedi la preparazione dell'acido clorocitramalico più addietro) precedentemente privata di mercurio con gas solfidrico, e si evapora a 100° fino a secchezza. Se il prodotto contenesse acido clorocitramalico libero, si riprende con acqua e si conduce di nuovo a secco. Il citratartarato di barite formatosi, che è poco solubile nell'acqua, si scompone con dose insufficiente di acido solforico, si scalda per qualche tempo, si filtra e si termina la precipitazione della barite per mezzo dell'acido solforico. Si evapora a secco, e si ripete l'operazione a più riprese per cacciare tutto l'acido cloridrico. Infine il soluto acido si tratta con carbone animale, e si evapora nel vuoto, e a mite calore.

L'acido citratartarico presentasi in masse amorfe trasparenti, deliquescenti; fonde al di sopra di 100°, a temperatura maggiore svolge vapori acidi ed annerisce.

Citratartarati. — Questi sali prendono origine neutralizzando l'acido citratartarico coi carbonati alcalini, in generale sono bimetallici.

Il *sale potassico* si ottiene foggiato in corti aghi microscopici.

Il *sale di barite*, $C^6H^4O^8\overset{\cdot\cdot}{Ba}$, si depone in fiocchi saturando l'acido con acqua di barite, ma diviene granuloso e cristallino per l'azione del calore; nell'alcole è insolubile.

Il *sale di piombo*, $C^6H^4O^8Pb$, costituisce il voluminoso precipitato che induce l'acetato piombico nell'acido citratartarico libero, si scioglie nell'acido libero, nel sale potassico e nell'acido acetico, e da queste soluzioni può cristallizzare in corti prismi od in aggruppamenti cristallini. Il sale basico, $C^6H^4O^8Pb^2,H^2O$ (?) si ottiene precipitando con ammoniaca la soluzione del precedente nel sale di potassio.

Il *sale argentico* è precipitato voluminoso, solubile nell'acqua bollente, dalla quale può cristallizzare, la sua soluzione bollita con ammoniaca lascia separare argento metallico.

CITRATI (*chim. gen.*). — I sali neutri dell'acido citrico sono, come altrove dicemmo (vedi *Basicità dell'acido citrico* a pag. 540), trimetallici, ad eccezione di alcuni pochi da l'Schiff ottenuti che veramente possono essere detti quadrimetallici, se ne conoscono molti bimetallici ed anche monometallici, e questi sono sali acidi. Conseguentemente abbiamo le tre seguenti categorie di citrati metallici:

Citrati monometallici . . . . . $(C^6H^5.OH)\left\{\begin{matrix}(CO.OH)^2\\CO.OMe'\end{matrix}\right\}=C^6H^7O^7.Me'$

— *bimetallici* . . . . . $(C^6H^5.OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\(CO.OMe')^2\end{matrix}\right\}=C^6H^6O^7.(Me')^2$

— *trimetallici* . . . . . $(C^6H^5.OH)(CO.OMe')^3 \quad C^6H^5O^7.(Me')^3$

Le linfe delle piante contiene in soluzione buone quantità di questi sali, nelle patate e nel succo del tartufo di canna (*topinambour*) trovasi citrato di potassa, citrato di calce e di magnesia si contiene nel succo delle cipolle, nelle foglie del grano, nelle patate, nelle barbabietole non mature, ecc.

Molti citrati metallici, in ispecie gli alcalini, si sciolgono molto bene nell'acqua, poco vi si sciolgono, per lo contrario, i sali neutri alcalino-terrosi, quello di calcio, per esempio, i citrati solubili inoltre impediscono la precipitazione del ferro, dell'allumina e del magnesio allo stato di ossido, che gli alcali senza di essi operano istantaneamente nella soluzione dei sali di quei metalli, e ciò perchè i citrati alcalini danno luogo alla formazione di sali doppii molto solubili.

I citrati alla temperatura di 230° si colorano, scomponendosi in prodotti empireumatici non conosciuti.

Quanto all'azione del cloro e bromo su questi, è detto in altro luogo (vedi Citrico acido), come pure delle reazioni e del modo di ricercarli.

La composizione e le proprietà dei citrati furono prima state studiate con cura particolare da Heidt; poi lo furono da Heusser e da Schiff, e poco tempo fa nuovamente vennero riprese in attento esame da H. Kämmerer (1866).

Citrati alcalini.

Citrati di potassa. — 1° *Citrato tripotassico*, $C^6H^5O^7.K^3+H^2O$. — Per preparare questo sale si satura una soluzione di carbonato potassico con acido citrico e si evapora. Forma cristalli acicolari duri, molto deliquescenti, insolubili nell'alcole assoluto, dotati di sapore alcalino, aggruppati a stella, che verso 200° c. decrepitano anidri.

2° *Citrato bipotassico*, $C^6H^6O^7.HK^2$. — Si neutralizza un dato peso di acido citrico con carbonato di potassa, al liquido si aggiunge altro acido citrico, che pesi quanto la metà di quello che già contiene, e si abbandona all'evaporazione spontanea, si ottiene per tal modo una crosta amorfa, di sapore acido piacevole, insolubile nell'alcole assoluto, che Heusser potè far cristallizzare in prismi monoclini.

3° *Citrato monopotassico*, $C^6H^7O^7.H^2K+H^2O$. — Si forma quando si fa evaporare a 40° una soluzione di citrato tripotassico a cui si sia aggiunta una quantità di acido citrico doppia di quella che ne contiene combinato. Si presenta in grossi prismi, incolori e cangianti, ha sapore acido, si discioglie un poco nell'alcole bollente, e si conserva all'aria senza alterarsi. A 100° cent. fonde, perde l'acqua di cristallizzazione e si converte in un liquido di aspetto gommoso, che raffreddandosi cristallizza.

Citrati di soda. — I citrati di soda si ottengono come i corrispondenti sali potassici.

1° *Citrato trisodico*, $2(C^6H^5O^7.Na^3)+11H^2O$. — Forma per evaporazione spontanea cristalli voluminosi ortorombici, oppure agli estremi concentrazionati aggruppati, costituenti una massa somigliante al talco, nelle due forme contiene il citrato trisodico la stessa quantità di acqua di cristallizzazione, ma pare che presenti due stati amorfi. A 100° perde $7H^2O$, tra 190 e 200° perde le altre quattro molecole di acqua. Evaporando la sua soluzione a 60° e al di sopra, cristallizza in forma rhombohedrica contenente 2 mol. d'acqua di cristallizzazione (come il sale citrato prima descritto, quando è stato seccato a 100°). Il citrato trisodico è poco solubile nell'alcole.

2° *Citrato bisodico*, $C^6H^6O^7.HNa^2+H^2O$. — I suoi cristalli sono prismi aggruppati a stella, solubili nell'alcole bollente, che perdono l'acqua di cristallizzazione nell'acido solforico, essi hanno inoltre sapore piacevole.

3° *Citrato monosodico*, $C^6H^7O^7.H^2Na+H^2O$. — Concentrando la soluzione di questo sale ed abbandonandola in luogo caldo, si formano cristalli acicolari.

Citrati di ammonio. — 1° *Citrato triammonico.* — L'acido citrico sciolto nell'alcole e saturato al calore dell'ebollizione con ammoniaca dà per il raffreddamento gocciolette oleose che non si solidificano. Evaporando la soluzione dell'acido citrico sopraccarica con ammoniaca, e che dovrebbe contenere il sale triammonico, si separa dell'ammoniaca, e cristallizza il sale bimmonico, mentre fino ad era

non è stato possibile ottenere il citrato neutro di ammonio in cristalli.

2° *Citrato biammonico*, $C^6H^5O^7\,H(AzH^4)^2$. — Sopra è detto in quali condizioni si forma. Cristallizza in forme riferibili al tipo ortorombico, soprattutto in tavole. Tali cristalli sono pel solito emiedrici, ora a destra, ora a sinistra, ma la soluzione degli uni, come quella degli altri, non è otticamente attiva. Cristallizzando lentamente ed a bassissima temperatura, si formano cristalli monoclini, anedri come quelli rombici, perchè questo sale è dimorfo (Heldt). Il citrato biammonico attira umidità dall'aria, si scioglie nell'alcole bollente e per il raffreddamento si depone in graciolette aciculari.

3° *Citrato monoammonico*, $C^6H^6O^7\,H^2(AzH^4)$. — Si ottiene come il corrispondente sale di potassio: coll'evaporazione spontanea dalla sua soluzione depongonsi piccoli prismi triclini anedri. Un sale consimile, pure cristallizzato in prismi triclini, si ottiene facendo evaporare spontaneamente una soluzione di carbonato ammonico cui sia stato unito il doppio dell'acido citrico occorrente per neutralizzarlo, ma questo sale pare sia una combinazione a pesi molecolari eguali di citrato biammonico e citrato monoammonico.

Citrato di litio. — Il sale neutro si ottiene in massa compatta amorfa, molto igroscopica. I due sali acidi non si conoscono allo stato cristallino.

Citrati alcalini doppi o misti

Citrato di potassio e di ammonio, $C^6H^5O^7\,K^3 + C^6H^5O^7\,H(AzH^4)^3$. — La soluzione del citrato bipotassico sopraccarica con ammoniaca dà per evaporazione spontanea prismi trasparenti di questo sale misto, che esposti all'aria cadono tosto in deliquescenza.

Citrato di sodio e di ammonio. — Forma cristalli confusamente cristallizzati.

Citrato di sodio e di potassio,

$$2(C^6H^5O^7\,Na^3 + C^6H^5O^7.K^3) + 11H^2O.$$

Si prepara sciogliendo pesi molecolari eguali di citrato trisodico e citrato tripotassico, ed evaporando la soluzione, dopo alcuni giorni si trovano nel liquido concentrato aghi riuniti a stella, antecedi, inalterabili all'aria.

Citrati alcalino-terrosi.

Citrati di calcio. — 1° *Citrato tricalcico*, $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$. — Se si effonde a goccia a goccia soluzione di cloruro di calcio in altra di citrato sodico, si forma un precipitato che si redissolve, ma dopo un certo tempo il liquido si rapprende in una poltiglia bianca, che diviene cristallina portando all'ebollizione il liquido, e si trasforma in aghi microscopici, i quali hanno la stessa composizione del sale amorfo.

Il citrato tricalcico è più solubile nell'acqua fredda che nell'acqua bollente, cosicchè usando a soluzione di acido citrico non molto concentrata dell'acqua di calce, non si manifesta precipitazione di citrato neutro di calce che al calore del ebollizione, anzi col raffreddarsi l'acqua può sciogliere di nuovo il sale. Il quale è sciolto dagli acidi minerali e dall'acido acetico, e da tale soluzione, sebbene non lo precipiti l'ammoniaca, si depone lentamente e quasi interamente facendola bollire.

Il citrato di calce grezzo (vedi *Preparazione industriale dei citrati* a pag. 533 di questo volume) si altera prontamente allo stato umido, fermentando e svolgendo gas, e se si mescola con lievito di birra la fermentazione è molto sollecita, svolgesi odore spiacevole, si libera dell'idrogeno e dell'acido carbonico, ed infine non si trova che acetato, butirrato e propionato di calce.

2° *Citrato bicalcico*, $C^6H^6H^2\,HCa + H^2O$. — Sciolto il sale precedente nell'acido citrico, per evaporazione si formano laminette lucenti di sale bicalcico, che nel lavarle parzialmente si scompongono: a 150° diventa anidro affatto.

Citrati di baryte. — 1° *Citrato tribarico*,

$$(C^6H^5O^7)^2.Ba^3 + 7H^2O.$$

Questo sale si ottiene come quello di calcio, appena precipitato è amorfo, ma digerito a bagno maria con acqua si agglomera in ammassi concentrici di piccoli aghi con $5(H^2O)$ (Kämmerer), che per l'azione prolungata dell'acqua bollente prendono forma di prismi clinorombici, contenenti meno acqua del primo sale (precisamente $7H^2O$ per ogni 2 mol. di sale tribarico $[(C^6H^5O^7)^2.Ba^3 + 7H^2O]$); i cristalli possono acquistare molto volume scaldando quel sale con acqua a 120° in tubi chiusi. Questo composto a 100° non perde acqua, a 250° si trasforma in monitato di baryte. La sua insolubilità e la forma caratteristica dei suoi cristalli è stata posta a profitto da Kämmerer (vedasi *Ricerca dell'acido citrico* a pag. 541) per riconoscere e scoprire l'acido citrico. Si ottiene mescolando acido citrico ed acetato di baryte, e facendo digerire il precipitato con acqua a bagno maria, oppure sciogliendo nell'acido acetico il citrato tribarico comune (con 7 mol. di acqua per ogni molecola di sale) ed evaporando la soluzione a bagno maria. Questo citrato tribarico idrato, che cristallizza in prismi clinorombici, rassomiglia molto a quello descritto da Heldt e Berzelius, che, secondo essi, era composto a norma della formola $(C^6H^5O^7)^2\,H^2Ba^3 + 7H^2O$.

2° *Citrato bibarico*. — Questo sale non si conosce cristallizzato, ma ponendo a digerire il citrato tribarico con una quantità di acido citrico insufficiente per sciogliarlo, e poi evaporando, si ottengono

una polvere cristallina, rappresentata dalla formula $(C^6H^5O^7)^2Ba^3+(C^6H^8O^7)^2H^2Ba^3+7H^2O$, che a 160° perde l'acqua di cristallizzazione. Si ottiene lo stesso sale aggiungendo citrato neutro di barite ad una mescolanza bollente di cloruro di bario ed acido citrico finchè il precipitato si ridisciolga (Berzelius).

3° *Citrato monobarico.* — Consegue in massa gommosa, in mezzo alla quale si notano anche dei punti cristallini, ponendo ad evaporare spontaneamente la soluzione del citrato neutro di barite nell'acido citrico, prima ridotta a consistenza scilopposa.

Citrati di stronzio. — 1° *Citrato tristronzico*, $(C^6H^5O^7)^2.Sr^3+5H^2O$. — Preparato per doppia decomposizione (coll'acetato di stronzio e l'acido citrico od i citrati alcalini) è amorfo, ma per l'azione del calore si riunisce in aghi microscopici confusi, e se ammassa amorfi.

Se scaldasi una molecola di acido citrico con una o due molecole di acetato di stronzio e dell'acqua, si ottiene un precipitato amorfo che si trasforma a poco alla volta in tavole rhomboidiche che rispondono alla formula $(C^6H^5O^7)^2Sr^3H^2+11H^2O$; il sale che rimane disciolto nell'acido acetico si separa, evaporando il liquido, allo stato amorfo, esso possiede la medesima composizione di quello sin menzionato, ma da esso differisce perchè contiene $5H^2O$ soltanto (Kammerer).

3° *Citrato bistronzico*, $(C^6H^5O^7)^2SrH^2+H^2O$. — Il sale trimetallico coll'acetato del catione si scioglie nell'acido citrico, ed evaporando il liquido filtrato si formano croste cristalline, insolubili nell'acqua, di questo sale bistronzico.

Citrati di magnesio. — 1° *Citrato tremagnesico*, $(C^6H^5O^7)^2Mg^3+14H^2O$. — Il carbonato di magnesia facilmente è scomposto dall'acido citrico, ed il liquido che ne risulta, posto a concentrare, si rapprende in segnito in poltiglia: così ottenuto contiene 14 mol. di H^2O, delle quali a 150° c. ne perde 13. Wittstein e Deinhardt l'avrebbero ottenuto con 11 mol. di H^2O. Facendo bollire il citrato tremagnesico ottenuto con carbonato di magnesia, si depone una massa salina $(C^6H^5O^7)^2Mg^3H^2+8H^2O$ (Kammerer). Se scaldasi a 120° c. 2 mol. di solfato di magnesia ed 1 mol. di citrato tremagnesico in soluzione concentrata, il liquido diviene acido, e non si separa il sale formatosi; ma se si evapora a secco e si riprende il residuo con acqua fredda, le acque di lavatura sono neutre, ed il sale magnesico insolubile è citrato tremagnesico cristallizzato in prismi esagonali pentaedri con $9H^2O$, sale che può ottenersi portando all'ebollizione soluzioni alcoliche di acetato di magnesia ed acido citrico in eccesso. Se si tratta questo idrato del sale neutro di magnesia con acqua bollente, e si evapora il liquido a bagno marie, si ottiene cristallizzato in aghi $=(C^6H^5O^7)^2Mg^3+11H^2O$ (Kammerer).

2° *Citrato bimagnesico.* — Gettando a poco alla volta del citrato neutro di magnesia nella soluzione calda di acido citrico, ed evaporando, si ha una massa gommosa da cui si formano cristalli di citrato bimagnesico (Perrets).

Inoltre, se si fa digerire del carbonato di magnesia con citrato bimetico e si pone il liquido che ne risulta ad evaporare in un luogo caldo, a poco a poco si separano piccoli gruppi di cristalli contenenti sodio e magnesia.

Citrati terrosi.

Citrati di allumina. — Esiste un citrato di allumina insolubile, ma non se ne conosce nè le proprietà, nè la composizione; con un eccesso di acido si ottengono composti di aspetto gommoso solubilissimi.

Citrato di glucina. — Corpo solubile nell'acqua e gommoso.

Citrato di itria. — Forma piccoli cristalli qualche volta giallastri, ma contiene citrato di erbia e terbia.

Citrato di zirconia. — Pare che sia sale molto solubile, perchè il citrato di soda non precipita la zirconia, ma non è ancora stato preparato.

Citrato di torio. — Saturando l'acido citrico con torina, si ottiene un composto neutro resinoide polverulento. Il sale acido si scioglie nell'acqua; evaporando la sua soluzione rimane una massa scilopposa, di sapore acido più che astringente. Tanto il sale neutro quanto il sale acido sono disciolti dall'ammoniaca, ed evaporando l'ammoniaca eccedente si ottiene una materia gommosa trasparente, perfettamente solubile nell'acqua.

Citrato di cerio. — Il cerio non è precipitato dai suoi sali per mezzo dell'acido citrico, ma i citrati alcalini inducono in essi la formazione di citrato ceroso insolubile e polverulento, misto per lo più a citrato di lantano e di didimio. Il citrato di cerio vien disciolto dall'acido citrico adoperato in quantità non piccola, ed evaporando il solato resta una materia di aspetto gommoso, da cui l'alcool scioglie l'acido eccedente e lascia indietro il sale neutro.

Citrati metallici propriamente detti.

Citrati di zinco. — 1° *Citrato trizincico*, $(C^6H^5O^7)^2Zn^3+2H^2O$.

Se si fa reagire l'acido citrico sullo zinco, svolgesi gas idrogeno, se col carbonato di zinco si libera gas anidride carbonica, ed il liquido che si ottiene in ambedue i casi, portato all'ebollizione, lascia deporre una polvere granulosa e cristallina di citrato neutro, che può ottenersi anche per doppia decomposizione, giacchè è poco solubile nell'acqua fredda e meno nell'acqua bollente.

2° *Citrato bruscico.* — Non è conosciuto allo stato cristallino, ma aggiungendo un po' di acido citrico al sale precedente, e concentrandone la soluzione a modico calore, si forma una crosta cristallina cui si attribuisce la composizione

$$(C^6H^5O^7)^2.Zn^3 + 2[(C^6H^5O^7)\overset{\prime\prime}{Z}nH] + 2H^2O.$$

Inoltre sembra che si formi un citrato basico di zinco somigliante al solfuro dello stesso metallo allorquando si scalda dell'acetato di zinco con dell'acido citrico.

Citrati di manganese. — 1° *Citrato trimanganoso*, $(C^6H^5O^7)^2\overset{\prime\prime}{Mn}^3 + 9H^2O$ (Kaemmerer) — Scaldando una soluzione di 1 $^1/_2$ molecola di acetato di manganese cui siasi aggiunto 1 mol. di acido citrico, ottiensi una polvere cristallina costituita da piccoli prismi romboidali di citrato trimanganoso contenente $9H^2O$. Questo sale, scaldato a 130°, perde l'acqua di cristallizzazione ed una molecola di acqua di costituzione, trasformandosi tosto in acontitato: che se si riscalda fino a 150°, si scompone con deflagrazione.

2° *Citrato bimanganoso*, $(C^6H^5O^7).\overset{\prime\prime}{Mn}H + H^2O$.— Se si evapora una soluzione di citrato neutro di sodio e di solfato di magnesio a pesi molecolari uguali, ad un certo punto di concentrazione depone un precipitato cristallino di color bianco, che nel disseccarsi diviene giallastro; e questo è il sale bimanganoso. Il quale, sebbene acido, si forma per la doppia scomposizione di due sali neutri, come vedesi qui appresso (Kaemmerer)

$$\underbrace{2[(SO^4)\overset{\prime\prime}{Mn}]}_{\text{solfato neutro di manganese}} + \underbrace{2[(C^6H^5O^7).Na^3]}_{\text{citrato neutro di sodio}} = \underbrace{(C^6H^5H^7).\overset{\prime\prime}{Mn}H}_{\text{citrato (acido) bimanganoso}} + \underbrace{(C^6H^5O^7).\overset{\prime\prime}{Mn}Na^2}_{\text{citrato sodico manganoso}} + \underbrace{2(Na^2.SO^4)}_{\text{solfato neutro di sodio}}$$

Si ottiene il medesimo sale trattando a caldo l'acetato di manganese con l'acido citrico: si presenta come polvere formata da microscopici cristalli prismatici, quasi insolubile nell'acqua, ma solubile nell'acido cloridrico. A 150° non perde di peso, ma a 220° perde tutta l'acqua di cristallizzazione.

3° *Citrati polimanganosi* (Kaemmerer) — Dalle acque madri d'onde si è separato il citrato trimanganoso l'alcole fa precipitare un sale, che il calore fonde e riduce in massa pastosa, la quale poi diviene cristallina. Questo stesso sale si forma anche disciogliendo il carbonato di manganese nell'acido citrico, e cristallizza in tavole rhombiche microscopiche, aventi la composizione

$$(C^6H^5O^7)^2H^2Mn^6 + 15H^2O.$$

L'acqua trasforma questo sale, al calore del bagno maria, in altri cristalli microscopici, che rispondono alla formola $(C^6H^5O^7)^4.H^2Mn^7 + 18H^2O$.

Citrati di ferro. — 1° *Citrato triferroso* — Come ben sappiamo, la soluzione acquosa dell'acido citrico discioglie il ferro dando svolgimento di idrogeno, ora, se alla soluzione satura si aggiunge dell'alcole, si precipitano fiocchi bianchi di citrato triferroso.

2° *Citrato ferrico*, $(C^6H^5O^7)^2.Fe^2 + 6H^2O$ — Costituisce questo sale la vernice verde che si ottiene evaporando il liquido bruno che si forma quando disciogliesi l'idrato ferrico a 60° c.; esso perde $3H^2O$ a 120° e le altre molecole di H^2O a 150°. Secondo U. Schiff, il citrato ferrico disseccato alla temperatura ordinaria ha per formola $C^6H^5(FeO)O^7 + 2H^2O$: a 150° perde 3 mol. di H^2O, e converteasi nel sale anidro, $C^6H^5FeO^7$, che è solubile nell'acqua, e per la sua scomposizione fornisce acido citrico. Disseccando il citrato ferrico ammoniacale, Schiff conseguì il citrato tetraferrico, $(C^6H^5O^7)^2(Fe^2O^3)$, ch'egli comparava al tartarato di antimonile, e perciò lo rappresentava colle formole seguenti:

$C^6H^5(FeO)\overset{\prime\prime}{Fe}O^7$ = *citrato tetraferrico di Schiff*

$C^6H^5(SbO)\overset{\prime\prime}{Sb}O^6$ — *tartarato di antimonile.*

Il citrato bisodico discioglie l'idrato ferrico, formando un liquido rosso-bruno, che per l'evaporazione dà un sale doppio in massa di colore bruno metallico, deliquescente.

Citrati di cadmio — *Citrato tricadmico.* — Mescolando due soluzioni calde, una di solfato di cadmio, l'altra di citrato trisodico, si forma un precipitato amorfo che fonde nel liquido bollente, ma a poco a poco col calore del bagno maria diviene cristallino, infusibile: esso possiede la composizione

$$2[(C^6H^5O^7)^2Cd^3] + H^2O.$$

Il precipitato che si forma a freddo diviene cristallino con maggiore lentezza di quello ottenuto a caldo, e forma prismi romboidali contenenti $10H^2O$, che a 150° perdono molta acqua e presentano la composizione del precedente. Il precipitato amorfo dapprima ottenuto a freddo fonde nell'acqua calda, ma una volta divenuto cristallino, non presenta più questa proprietà (Kaemmerer).

Le acque madri del sale contenente $10H^2O$ somministrano infine una mescolanza di aghi e di prismi rhombici, che ancora non sono stati tra loro separati.

Citrati di cobalto. — 1° *Citrato tricobaltico*, $(C^6H^5O^7)^2Co^3 + 14H^2O$ — Trattasi a caldo il carbonato di cobalto con acido citrico, e concentrasi la soluzione; dopo di che si rapprende in una poltiglia

rosso che col disseccamento prende l'aspetto di una vernice violetta chiara, solubilissima nell'acqua, che colorisce in rosso, precipitabile dall'alcole. Questo sale a 220° diviene anidro.

2° *Citrati acidi di cobalto.* — Questi citrati cobaltici hanno l'apparenza stessa del sale neutro.

Il citrato bisodico discioglie l'ossido di cobalto dando origine ad un liquido rosso intenso, che colla disseccazione dà una materia incristallizzabile.

Citrato trinichelico, $(C^6H^5O^7)^2Ni^3+14H^2O$. — L'acido citrico discioglie l'ossido di nichelio formando un liquido verde, di sapore dolce, che concentrato si rapprende in poltiglia verde; a moderato calore si può disseccare in modo da formare una strata di materia verde oliva, a mo' di vernice, sulle pareti del recipiente evaporatorio, la quale si discioglie di nuovo nell'acqua, ed è dall'alcole precipitata. A 200° questo sale diviene anidro.

Citrati di piombo. — 1° *Citrato tripiombico*, $(C^6H^5O^7)^2Pb^3+3H^2O$. — Aggiungendo soluto di citrato neutro di sodio in altro di acetato di piombo fino a che il precipitato non si ridisciolga, si ottiene il citrato tripiombico, ma siccome ritiene sempre della soda, e lavandolo si scompone e perde dell'acido, conviene prepararlo precipitando una soluzione alcoolica di acetato piombico con altra soluzione alcoolica di acido citrico, e lavando il precipitato con alcole. Un eccesso di acetato di piombo induce in una soluzione di acido citrico un precipitato di sale tripiombico, poco solubile nell'ammoniaca, molto nel citrato ammonico; per lo contrario, un eccesso di acetato di piombo determina nella soluzione dell'acido citrico la formazione di un precipitato, che si discioglie facilmente nell'ammoniaca, certamente perchè quest'alcali si unisce prima con l'acido libero a forma citrato ammonico.

Mescolando 1 mol. di acido citrico con 1 ½ mol. di acetato di piombo, ambedue in soluzione fredda, si ottiene un precipitato amorfo che diviene cristallino col riscaldamento, formando prismi clinorombici con $3H^2O$ (Kaemmerer).

Questo sale esposto a 120° perde tutta l'acqua di cristallizzazione.

2° *Citrato bipiombico*, $C^6H^5O^7.PbH+H^2O$. — Si ottiene facendo digerire il citrato tripiombico con molto acido citrico, oppure aggiungendo una soluzione di acetato di piombo a goccia a goccia ad una soluzione bollente ed allungata di acido citrico, fino a che il precipitato che si forma si ridisciolga; evaporando poi il liquido, si formano piccoli prismi trasparenti, ben solubili nell'acqua, non che nell'ammoniaca, che li converte in sale neutro.

Trattando il citrato tripiombico con una soluzione concentrata di acido citrico, rimane indietro una polvere cristallina, che si considera costituita da sale trimetallico e sale bimetallico insieme uniti:

$$(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + 2C^6H^5O^7.PbH.$$

3° *Citrati bianchi di piombo.* — Facendo digerire il citrato tripiombico con ammoniaca si forma il citrato bianco, bianco e pesante (Berzelius),

$$(C^6H^5O^7)^2.Pb^3+PbH^2O^2$$

che Heldt rappresenta con la formola

$$(C^6H^5O^7)^2Pb^3+2(PbH^2O^2)+H^2O$$

e trattandolo nello stesso modo con acetato basico di piombo, si ottiene un sale basico dello stesso aspetto

$$(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + 2PbO + PbH^2O^2.$$

Citrato di rame. — Il citrato di rame fu ottenuto da Liebig trattando a caldo l'acetato di rame con acido citrico, e fu studiato da Gay Lussac, Heldt, Schiff e Kaemmerer. È questo uno dei pochi citrati tetrametallici che si conoscono, perchè per molto tempo si è detto basico. Se si mescola una soluzione di una molecola di solfato di rame con altra di una molecola di citrato neutro di sodio, non precipita il citrato rameico, ma se si adoperano 2 mol. di solfato di rame, si forma il citrato tetrametallico, che è polvere di color verde, costituita da microscopici romboedri:

$$\underbrace{2(CuSO^4)}_{\text{solfato neutro di rame}} + \underbrace{(C^6H^5O^7)Na^3H}_{\text{citrato neutro di sodio}} = \underbrace{(C^6H^5O^7).\overset{\cdot\cdot}{Cu^3}}_{\text{citrato tetrametallico (basico?) di rame}} + \underbrace{Na^2SO^4}_{\text{solfato neutro di sodio}} + \underbrace{NaHSO^4}_{\text{solfato acido di sodio.}}$$

Questo sale contiene $5H^2O$; a 100° perde $3H^2O$, acquista colore azzurro, ed in tale stato la sua composizione risponde alla formola $(C^6H^5O^7)\overset{\cdot\cdot}{Cu^2}+H^2O$; a 160° diviene anidro, acquistando colore verde olivo; a temperatura più elevata, e spesso anche a questa stessa si scompone istantaneamente. Sciogliasi questo sale nell'ammoniaca, colla quale forma un liquido azzurro, che l'alcole intorbida, facendo deporre dopo qualche tempo gocciolette oleose che non divengono mai solide.

Citrati di mercurio. — 1° *Citrato mercurioso.* — Si ottiene trattando l'acetato mercurioso con acido citrico, ed è costituito da una polvere bianca e cristallina, che l'acqua bollente riduce in sale basico.

2° *Citrato mercurico.* — L'ossido di mercurio precipitato di recente si discioglie nella soluzione calda dell'acido citrico, e col raffreddarsi della soluzione si depone il citrato mercurico bianco polverulento, che l'acqua può scomporre.

Citrati di argento. — 1° *Citrato argentoso* (Wöhler), $C^6H^5O^7.Ag^3$. — Si ottiene scaldando il citrato

argentico la sua corrente di idrogeno a 100° si presenta in massa bruna, dalla quale l'acqua discioglie dell'acido citrico e del sale argentoso colorandosi di rosso. La soluzione acidulata fino all'ebollizione prende colore verde od azzurro, poi deposita dell'argento metallico, e si scolora affatto.

2° *Citrato trisargentico*, $(C^6H^5O^7)_2Ag^3$. — È un precipitato bianco, pesante, che è scomposto dall'acqua bollente, sopratutto se è disciolto nell'ammoniaca, nel qual caso si ripristina dell'argento metallico (Kaemmerer), mentre si formano corpi gazosi ed altri prodotti ancora non conosciuti.

3° *Citrato di argento e di calce*,

$$(C^6H^5O^7)^2\,Ag^4Ca$$

(Chodnogg). — Si precipita quando si mescola una soluzione di un sale argentico con citrato tricalcico e molta acqua; è corpo bianco ed assai pesante.

Citrato di stagno. — Ottenuto sfiondando in una soluzione bollente di acido citrico del protossido di stagno disciolto nell'acido acetico; il sale può cristallizzare, ma è scomposto prontamente dall'acqua (Bouquet).

Citrato di uranio. — Il sale neutro (triuranico) ha forma di polvere insolubile di color giallo. Sciogliendo l'uranato di ammonio nell'acido citrico, ed aggiungendo cloruro d'oro od argento, si ottiene un liquido molto *impressionabile* alla luce, che dà delle pellicole che si fissano lavando semplicemente con acqua (Lassaigne).

Citrato di vanadio. — È materia di colore azzurro intenso, quasi nera, incristallizzabile, si scioglie lentamente nell'acqua, che colorisce di azzurro; si scioglie pure nell'ammoniaca, producendo un liquido giallo oscuro, che per la sovrassaturazione del vanadio scomparisce a contatto dell'aria.

Citrato di tellurio. — Saturando l'acido citrico con acido tellurioso, e lasciando evaporare spontaneamente il liquido, cristallizza questo composto in forma di grossi prismi incolori, trasparenti, assai solubili nell'acqua.

Citrato di palladio. — Per precipitazione con i citrati alcalini si ottiene questo sale, che è di color giallo chiaro.

Citrato di indio. — Forma fiocchetti setosi, deliquescenti, ma poco solubili nell'alcool.

Citrato di antimonio e potassio. — Dividendo in due parti uguali una soluzione di acido citrico, una di queste si satura con potassa, poi si riunisce all'altra (per ottenere citrato acido di potassio), si lascia bollire il liquido con ossido di antimonio, ed il liquido filtrato *raffreddandosi* darà prismi molto duri e bianchissimi, aggruppati in forma di fiocchi (Thaulow). La composizione di questo sale è rappresentata dalla formola

$$(C^6H^5O^7)^2.K(SbO)H + (C^6H^5O^7)^2.K^2H + 2H^2O.$$

A 190° perde $5H^2O$ (6.69 per 100); una resta da conoscere la natura del residuo, gli elementi di $2H^2O$ si sviluppano da quel citrato misto.

Aggiungendo nitrato argentico alla soluzione del citrato di antimonio e potassio, si forma un composto insolubile che risponde alla formola seguente, ed è citrato di antimonio e di argento,

$$(C^6H^5O^7)_2Ag^3(SbO).$$

CITRATI (PREPARAZIONE INDUSTRIALE DEI) (*chim. industr.*). — Tra i molteplici usi che l'acido citrico riceve nelle industrie, è da notarsi come uno dei più importanti l'applicazione che se ne fa come *reattivo* nella impressione delle indiane dipinte, e nella preparazione dei colori stagnei per gli scarlatti a base di cocciniglia, applicabili alla seta, al marocchino, ecc. Fra noi, come è la Sicilia di agrumi, parrebbe che dovesse essere la sede naturale della industria dell'acido citrico, ma in quella vece fino ad ora noi non si è preparato che una materia estrattiva nera, che si designa qual *succo condensato di limone*, e del citrato di calce impuro che si spedisce in Inghilterra, perchè là ne sia estratto quell'acido citrico che poi a caro prezzo compriamo per i bisogni delle arti e della medicina.

Chi prima pensò di preparare il citrato di calce nel paese stesso che possiede la materia seregnata dell'acido citrico, pare sia stato Fourcroy. Anzi più tardi un inglese, *Scottow* appositamente in Sicilia, dal 1809 al 1810, fabbricò circa 250 000 chilogr. di citrato di calce, ma l'utile intrapreso, che per ogni rispetto era da desiderarsi potesse definitivamente stabilirvisi, venne affatto abbandonata a mezzo degli abitanti del paese che non la favorirono punto, ed a cagione della difficoltà di assicurare il sale, e della solecita fermentazione a cui andava soggetto non che per mancanza di calce nel luogo e dei recipienti necessari al trasporto del prodotto.

In tempi assai vicini ai nostri, per la lodevole operosità del signor Pietro Fonzio di Palermo, si è introdotta la fabbricazione del succo condensato e del citrato calcareo, e nel 1861 nelle officine di quell'industre cittadino si trattavano annualmente 4 milioni di limoni per un valore approssimativo di 30,000 lire, occupandovi 30 operai al giorno, producendo 22,000 litri di succo condensato a 60 gradi, 1200 chilogr. di essenza di limone e di arancio, e circa 1500 a 2000 chilogr. di citrato di calce.

Come ben si comprende, si adoperano a tal uopo le scorze dei frutti, che si raccolgono non ben maturi, si ricava l'essenza, e nel tempo stesso si ottiene il succo acido, da essere concentrato. Non si conosce ancora il metodo speciale che segue il signor Fonzio nella sua fabbrica; sappiamo che in essa lavora un trituratore a macchina mosso da un cavallo, che il citrato calcareo si prepara col metodo inglese, ma, a quanto pare, tale lavorazione lascia ancora molto a

desiderare; nullameno i prodotti che il suo stabilimento esporta per l'estero giungono a 1,939,434 chilogr. all'anno, e si valutano 407,000 lire circa: e tutto questo con modesto capitale annuo di lire 40,000!

Il citrato di calce del commercio contiene dall'80 al 90 per 100 di citrato neutro tricalcico, e richiede per scomporsi interamente dal 60 al 70 per 100 di acido solforico a 60° B.

Egli è giuocoforza confessare che la facilità con la quale il succo di limone ed il citrato di calce si alterano arreca grandi perdite ai fabbricanti inglesi, che si approvvigionano di tali prodotti in Sicilia, e segna tale che il signor Perret, anche per l'economia che potrebbe aversi nelle spese di trasporto, fu incoraggiato ad intraprendere, quattro anni or sono (1866), una serie di ricerche per vedere se fosse possibile giungere a fabbricare l'acido citrico in Sicilia.

Il processo da estraneare del Perret basa sulla fabbricazione di un sale trimetallico di magnesio, e sulla trasformazione di questo sale in un sale bimetallico cristallizzabile. — Il succo di limone defecato si tratta con magnesia, che trovasi in quantità conveniente nel paese, e che dà luogo alla formazione del citrato trimagnesico insolubile e completamente inalterabile. Difatti, lavato con acqua fredda e spremuto, si mantiene per lungo tempo esposto all'umidità ed in luogo caldo senza cuoprirsi di muffe. Si potrebbe adunque spedire in commercio questo sale in luogo del citrato calcareo, e dal succo concentrato che si manda oggi nei luoghi ove fabbricansi l'acido citrico. ma Perret avrebbe trovato più vantaggioso accumulare la massima quantità di acido allo stato di sale, ciò che si consegue trattando un dato peso di citrato trimagnesico con una nuova quantità di succo di limone, eguale a quella che è stata saturata nella prima operazione. A tale scopo egli propone di gettare nel succo caldo il citrato trimagnesico a poco alla volta, ed a misura che si discioglie, decantare ed evaporare la soluzione sulla in vasi larghi fino a che segni 22° al pesanti; poi abbandonare il liquido a se stesso perchè cristallizzi il sale bimagnesico, che potrebbe spedirsi ai fabbricanti di acido citrico, e potrebbe essere usato per gli usi medici.

L'aumentata ricerca del citrato di calcio ha portato nell'anno scorso (1869) in Palermo un valente chimico inglese, per vedere se si potesse ottenere quel prodotto in maggiore quantità e a minor prezzo; ed a quanto pare, sebbene gli esperimenti si facciano, come è naturale, con ogni segretezza, hanno già fatto acquistare la certezza di poter ottenere il citrato di calcio della miglior qualità possibile.

Quando la cosa giungesse ad esito felice, noi dovremmo ad un estraneo una nuova ed importante industria, che poteva già avere avuta vita chi sa da quanti anni e per opera nostra, se il *dolce far niente* e la burla di essere progenie di illustri antenati non ci rendesse poco meno che barbaroli presso le altre nazioni, che ormai di troppo ci sopravvanzano in operosità ed in ogni maniera di civile ed economico progresso (vedasi *Preparazione dell'acido citrico* a pag. 537).

CITRENE, $C^{10}H^{16}$ (*chim. gen.*). — Scaldando il bicloridrato solido dell'essenza di cedro con potassa o calce, distilla un idrocarburo, che ha la stessa composizione dell'essenza da cui deriva, ma non agisce sulla luce polarizzata, bolle a 165°, ha densità di 0,8569 a 0°; la densità del suo vapore è 4,73. Tale sostanza è il citrene, che saturato con acido cloridrico riproduce un bicloridrato capace di cristallizzare.

CITRICHE AMMIDI (*chim. gen.*). — Delle varie ammidi che potrebbero ottenersi dall'acido citrico, una sola ne è stata preparata, ed è la citrammide, che si rappresenta colla formola

$$C^3H^4\,OH\,(CO\,AzH^2)^3.$$

Invece sono conosciute le anilidi e derivati fenilici di queste ammidi, anche di quelle non preparate, e sono le seguenti

Citranilide o fenilcitrammide . . . . . $C^3H^4.OH(CO\,AzH\,C^6H^5)^2$,

Citrobianile o fenilcitrammide . . . . . $C^3H^4.OH\begin{cases}CO.AzH.C^6H^5\\(CO)^2\,AzC^6H^5\end{cases}$;

Acido citranilico o fenilcitrammico . . . . . $C^3H^4\,OH\begin{cases}CO\,OH\\(CO)^2\,AzC^6H^5\end{cases}$;

Acido citrobianilico o difenilcitrammico . . . . . $C^3H^4.OH\begin{cases}CO\,OH\\(CO\,AzH\,C^6H^5)^2\end{cases}$.

Citrammide, $C^6H^4O^4\,(AzH^2)^3$ (Demondésir, 1851). — L'ammoniaca secca nell'alcole reagendo sul citrato di metile, o su quello di etile, dà origine a quest'ammide, che è sostanza cristallizzabile, poco solubile nell'acqua.

Fenilcitrammide o citranilide,

$C^6H^4O^4.(AzH.C^6H^5)^2$ (Pebal, 1852).

L'acido citrico reagendo a caldo sopra l'anilina (vedi *Citrato d'anilina* nel volume II, alla pag. 261) dà luogo ad un prodotto insolubile nell'acqua bollente, che sciolto nell'alcole e decolorato con carbone animale, per evaporazione somministra tavole romboidali di citrobianile e prismi sottili di fenilcitrammide:

$$\underbrace{C^6H^8O^7}_{\text{ac. citrico}} + \underbrace{3(C^6H^7Az)}_{\text{anilina}} - 3H^2O = \underbrace{C^{24}H^{23}Az^3O^4}_{\text{fenilcitrammide.}}$$

La fenilcitrammide è quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole bollente, da cui per evaporazione cristallizza in fini aghi, o in prismi appianati: è neutra alle carte reattive: non è alterata dall'ammoniaca, nè da la lisciva di potassa bollente; e perciò con questi reagenti si può separare dalle tavole esagonali di citrobiamide con cui è mescolata.

Citrimmide, $C^3H^4.OH\left\{\begin{matrix}(CO.AzH)^3\\(CO)^3.AzH\end{matrix}\right.$ — Non è stata ancora preparata.

Fenilcitrimmide o citrobiamide,

$$C^3H^4\ OH\left\{\begin{matrix}CO.AzH(C^6H^5)\\(CO)^2.AzC^6H^5.\end{matrix}\right.$$

Le tavole esagonali da cui è accompagnata la fenilcitrammide di prima preparazione, come sopra è detto, sono costituite da fenilcitrimmide e citrobiamide, che prende origine per la seguente reazione:

$$\underbrace{C^6H^8O^7}_{\text{ac. citrico}} + \underbrace{2(C^6H^7Az)}_{\text{anilina}} - 3H^2O - \underbrace{C^{18}H^{16}Az^2O^4}_{\text{fenilcitrimmide.}}$$

La fenilcitrimmide è poco solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcole bollente: la sua soluzione è neutra: cristallizza in forme del sistema monoclino. L'ammoniaca al calore dell'ebollizione trasforma questa sostanza in acido fenilcitrammico. La fenilcitrimmide si forma ancora allorquando si riscalda verso 150° l'anilina con l'acido fenilcitrammico

$$\underbrace{C^{12}H^{11}AzO^5}_{\text{acido fenilcitrammico}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{anilina}} - H^2O = \underbrace{C^{18}H^{16}Az^2O^4}_{\text{fenilcitrimmide.}}$$

Scaldata a 160° con acido cloridrico allungato in tubi chiusi somministra una materia molle contenente acido fenilcitrobiammico, ed un liquido acquoso ove si trova cloridrato di anilina ed acido fenilcitrammico.

Acido fenilcitrammico o acido citranilico,

$$C^3H^4\ OH\left\{\begin{matrix}CO\ OH\\(CO)^2.AzC^6H^5\end{matrix}\right.$$

Tenendo in fusione tra 140 e 150° il citrato monanilico fino a che si svolge vapore di acqua, rimane un residuo cristallino, che trattato con acqua si scioglie e poi cristallizza in mammelloni formati da piccoli prismi, che si purificano con carbone animale.

$$\underbrace{C^6H^8O^7}_{\text{ac. citrico}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{anilina}} - 2H^2O = \underbrace{C^{12}H^{11}AzO^5}_{\text{ac. fenilcitramm.}}$$

Questo acido si scioglie facilmente nell'alcole arrossa la laccamuffa. Trattato con percloruro di fosforo svolge acido cloridrico, divenendo liquido; ed il prodotto sembra che contenga cloruro di fenilaconitammide, giacchè per l'azione dell'acqua si trasforma in acido fenilaconitico (Pebal).

$$\underbrace{C^{12}H^{11}AzO^5}_{\text{ac. fenilcitrammico}} + 2PhCl^5 = 3HCl + 2PhOCl^3 + \underbrace{C^{12}H^9Az^2O^3Cl}_{\text{cloruro di fenilaconitammide,}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^9Az^2O^3Cl}_{\text{cloruro di fenilaconitammide}} + H^2O = HCl + \underbrace{C^{12}H^9AzO^4}_{\text{ac. fenilaconitico.}}$$

Sali dell'acido fenilcitrammico.

Sale di argento, $C^{12}H^{10}AgAzO^5$ — Se la soluzione alcolica dell'acido si neutralizza con ammoniaca, e si mescola con soluzione acquosa di nitrato di argento, si produce un precipitato bianco, e dal liquido feltrato si depongono globuli cristallini di questo sale. Esiste ancora un sale basico, $C^{12}H^{10}AgAzO^6+AgHO$, che si presenta in forma di precipitato bianco fioccoso.

Sale di anilina, $C^{12}H^{11}AzO^5,C^6H^7Az$. — Si ottiene saturando l'acido con l'anilina e cristallizza in mammelloni sferici, solubilissimi nell'alcole.

Acido difenilcitrammico o citrobiamilico,

$$C^3H^4.OH.\left\{\begin{matrix}CO\ OH\\(CO).AzH.C^6H^5)^2.\end{matrix}\right.$$

Si forma, come abbiamo già indicato, allorquando si fa bollire la fenilcitrimmide con l'ammoniaca concentrata, con l'acido cloridrico si precipita dalla soluzione, si discioglie nell'alcole e si fa cristallizzare.

$$\underbrace{C^6H^8O^7}_{\text{ac. citrico}} + \underbrace{2(C^6H^7Az)}_{\text{anilina}} - 2(H^2O) = \underbrace{C^{18}H^{15}Az^2O^5}_{\text{ac. difenilcitrammico.}}$$

L'acido difenilcitrammico cristallizza in aghi setacei concentricamente aggruppati; è molto solubile nell'alcole, poco nell'acqua a 153° circa fonde, perde gli elementi dell'acqua, e si converte in fenilcitrimmide.

Si produce ancora scaldando a 165° la fenilcitrammide con dell'ammoniaca sciolta nell'acqua in tubo chiuso. Scaldato con anilina trasformasi in fenilcitrammide

$$\underbrace{C^{18}H^{15}Az^2O^5}_{\text{ac. difenilcitramm.}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{anilina}} = H^2O + \underbrace{C^{24}H^{23}Az^3O^4}_{\text{fenilcitrammide.}}$$

Scaldato in tubo chiuso scindesi in anilina e con tutta probabilità in acido fenilcitrammico

$$\underbrace{C^{18}H^{15}Az^2O^5}_{\text{ac. difenilcitrammico}} = \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{anilina}} + \underbrace{C^{12}H^{11}AzO^5}_{\text{ac. fenilcitramm.}}$$

fati dall'acido difenilcitrammico.

Sale di barite, $(C^{12}H^{17}Az^2O^6)^2Ba$. — Si ottiene per doppia decomposizione saturando l'acido con ammoniaca, e aggiungendo cloruro di barite, si precipita tosto in forma di corpo bianco ed amorfo.

Sale di argento, $C^{12}H^{17}Az^2O^6.Ag$, precipitato bianco.

Sale di anilina, $C^6H^{10}Az^2O^6.C^6H^7Az$. — Si prepara ponendo a digerire l'acido difenilcitrammico con dell'anilina contenente dell'acqua, e forma lamelle incolore.

CITRACI ETERI (chim. gen.). — Gli eteri dell'acido citrico hanno composizione corrispondente al citrato, nel che il metallo si sostituisce un radicale alcoolico di eguale valore. Quindi si ha una categoria di eteri neutri e due di eteri acidi, come vedesi nel seguente esempio

Citrato trimetilico . . . . . $C^6H^5O^7(CH^3)^3$
— *bimetilico o acido dimetilcitrico* . . . . $C^6H^5O^7(CH^3)^2H$.
— *monometilico o acido metilcitrico* . . . . $C^6H^5O^7(CH^3)H^2$.

Citrati di metile. — 1° *Citrato trimetilico*, $(C^6H^5O^7)(CH^3)^3$ (Saint-Evre, 1845). — Si prepara sciogliendo a caldo l'acido citrico nell'alcole metilico, e facendovi passare fino a che si assorba una corrente di gas acido cloridrico secco; poi si scalda leggermente il liquido per fugare il di più dell'alcole metilico ed il cloruro di metile, a 90° distilla un liquido giallastro, che lasciato a se stesso per 24 ore cristallizza in lunghi e grandi prismi, che spesso incrociandosi formano aggruppamenti a stella di citrato trimetilico.

2° *Citrato dimetilico* (*acido dimetilcitrico*, o *carbometilico*). — Si ottiene nella preparazione dell'etere precedente, e forma un sale di calcio molto solubile nell'acqua e nell'alcole.

3° *Citrato monometilico* (*acido metilcitrico*, o *micromonometilico*) (Demondésir, 1851). — Producesi anch'esso nella reazione dell'acido citrico sull'alcole metilico per l'intermedio dell'acido cloridrico. Il suo sale di calcio è solubilissimo nell'acqua, ma non si scioglie nell'alcole.

Citrati di etile. — 1° *Citrato trietilico* (*etere citrico*) $C^6H^5O^7(C^2H^5)^3$ (Thenard). — Introducesi in una storta tubulata 90 p. di acido citrico cristallizzato ed in polvere, insieme con 110 p. di alcole a 0,814, poi a poco per volta vi si versano 50 p. di acido solforico concentrato (Malaguti). Si scalda gradatamente fino all'ebollizione, e quando si nota che comincia a distillare dell'etere ordinario, ciò che per solito accade quando si è raccolto circa 23 p. dell'alcole impiegato, si toglie il recipiente della storta, si aggiunge ad essa due volte il suo volume di acqua stillata, che determina la separazione dell'etere citrico sotto la forma di materia oleosa più pesante dell'acqua. Tale prodotto si lava più volte con acqua calda e con acqua alcalina, poi si scioglie nell'alcole, si scolora il liquido con carbone animale, si evapora a bagno maria, ed il residuo si finisce di seccare nel vuoto (Thenard e Malaguti).

Il processo era descritto non di che piccole quantità di etere citrico, molto maggior prodotto si ottiene con quest'altro procedimento. Si satura di gas acido cloridrico una soluzione alcoolica di acido citrico: si neutralizza il liquido con un carbonato alcalino, si agita per uno stero, che scioglie il citrato trietilico e poi lo lascia come residuo della distillazione.

Il citrato etilico è liquido, oleoso, giallastro e trasparente, il cui odore ricorda l'olio di cedro, mentre il sapore è amaro e molto spiacevole. La sua densità a 21° c. è 1,142. Scaldato a 270° si colora, a 290° bolle, ma nel tempo stesso si scompone, convertendosi probabilmente in etere acetilico e citraconico.

È molto solubile nell'alcole e nell'etere, e poco solubile nell'acqua, la sua soluzione acquosa si acidifica con prontezza. Gli alcali lo sdoppiano in acido citrico ed alcole. L'acido citrico in parte si trasforma in acido aconitico, nonchè in altri prodotti non ben conosciuti. Il cloro non lo attacca nè anco a 115°. L'ammoniaca lo trasforma in citrammide ed in altri prodotti non studiati.

Se scaldasi il citrato trietilico, secco a 130°, in una corrente di aria secca, con due parti molecolari di cloruro d'acetile, di luogo ad un prodotto in cui un atomo di idrogeno è sostituito dall'acetile, e che perciò dicesi acetilcitrato trietilico, e rappresentasi con la formula $C^6H^4(C^2H^3O)O^7(C^2H^5)^3$ (Wislicenus, 1864). L'*acetilcitrato trietilico* è liquido oleoso, giallastro, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'alcole e nell'etere, e che si conserva liquido anco a —20° c. A 288° distilla in gran parte inalterato; trattato con lescivia alcalina bollente si scinde in alcole, acido acetico ed acido citrico.

Citrato di amile. — *Citrato monoamilico* (*Acido amilicitrico*), $(C^6H^5O^7)(C^5H^{11})H^2$ (Brooke, 1854). — Facendo reagire 210 parti di acido citrico cristallizzato con 88 p. di alcole amilico a 130° c. circa, si forma un liquido vuoto, da cui si separano piccoli mamelloni di citrato monoamilico, che è prodotto acido, solubilissimo nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, i cui sali (amilicitrati) sono pure solubili nell'acqua.

Citrato monoamidodiammonico (*amilicitrato neutro di ammonio*), $C^6H^5O^7(C^5H^{11})(AzH^4)^2$. — Si

ottiene dal citrato ammoniacale per mezzo del carbonato ammonico. La sua soluzione idrosolfica evaporando spontaneamente, somministra cristalli semiduri lunghi, solubilissimi nell'acqua, insolubili nell'alcole assoluto.

Citrato monopotassico (*monidrato acido di potassio*), $(C^6H^5O^7)(C^6H^{11})KH$. — Si prepara mescolando soluzione di citrato ammoniacale con altra soluzione di carbonato ammonico, si concentra il liquido filtrato fino a consistenza di sciroppo e coll'aggiunta dell'alcole (2 volte il volume del liquido) si formano agli lucenti, *rumati* o fiocchetti, che decantandosi divengono opachi, perdendo l'acqua di cristallizzazione.

Citrato monosodico anidro (*monidrato acido di sodio*) $(C^6H^5O^7)(C^6H^{11})NaH$. — Forma agli rumati o stelle, che decantandosi prendono aspetto grasso.

Citrato monosodico idrato (*monidrato acido di sodio*) $(C^6H^5O^7)(C^6H^{11})NaH + 2aH^2O$. — Neutralizzando a caldo la soluzione alcoolica del citrato monosodico con carbonato di calcio si ottiene una massa formata di molto bicitrato di questo sale acido di calcio, che è poco solubile nell'acqua fredda, più solubile nell'acqua bollente, a 100° perde l'acqua di cristallizzazione ed acquista aspetto grasso, ed allora non è bagnato dall'acqua.

Citrato monomonobasico piombico (*monidrato di piombo basico*). — L'acetato di piombo indeso nella soluzione del citrato ambedue le formazione di un precipitato bianco voluminoso contenente da 57,10 a 57,86 per 100 di ossido di piombo.

Citrato monomonobasico argentico (*monidrato argentico*). — È solubile, e difficilmente può farsi cristallizzare.

Citrato monostirmonomonobasico (*acido, stibiomalico*) $(C^6H^5O^7)(C^6H^{10}Sb)H$ (Brandes, 1836). — Si fa passare del gas acido cloridrico secco in una soluzione di alcole assoluto e di citrato monomonobasico e quando il gas non è più assorbito, si pone il liquido ad evaporare (per cacciare l'alcole e l'acido cloridrico eccedente), si lava il residuo sciropposo con acqua e calcio di carbonato sodico, per si scioglie nell'etere, si decolora questa soluzione con carbone animale, e dopo evaporando rimane un liquido denso, di sapore amaro, leggermente acido, che è il citrato stibiomalico.

Citrati glicerici. — Sembra che la glicerina accoppiandosi con l'acido citrico formi dei gliceridi composti, per la composizione chimica, di corpi grassi. Di questi citrati glicerici non si trovano descritti che i seguenti (Wotteum, *Systematische Uebersichtstellung der Organischen Verbindungen*, 1861).

Citrato monoglicerico, o *citromonoglicerina*, $C^6H^5O^7.C^3H^8$. — Corpo solido, duro, giallo chiaro, trasparente.

Citrato glicerico con glicerina (*citrodiglicerina*), $C^6H^5O^7.C^3H^8 + C^3H^8(HO)^2$. — Sostanza dura, tenace, porosa, colorata di bruno.

CITRICO ACIDO, $C^6H^8O^7$ (*ebullizione*). — Nel 1784 Scheele scoprì dal succo del cedro un corpo che egli ben presto riconobbe differente dall'acido tartarico, di cui presentava alcuni caratteri, e dal frutto da cui provenivano le denominò acido citrico. Da quel tempo in poi la stessa sostanza si trovò in altri frutti acidi, in ispecie nell'uva spina, nel lampone, nelle fragole, nelle ciliegie, nei frutti di bosco in generale, nelle bacche delle mortelle, nel lamponcino, nelle bacche delle mortelle, nel lamponcino, nelle arbe, ecc. In tutti i questi frutti esiste libero, ma in alcuni altri prodotti vegetali si trova allo stato di sale potassico o calcico.

Preparazione. — L'acido citrico si ricava dal succo spremuto dai cedri privati della scorza e dai limoni nei paesi meridionali, ove possono vivere in piena terra, e si coltivano in grande misura. Il succo spremuto di questi frutti si lascia dapprima a se stesso, nocciolo in esso si manifesta un principio di fermentazione e per tal modo si depone quasi tutta la materia albuminoide e mucilaginosa che contiene. Decantato il liquido chiaro, vi si getta dentro del carbonato di calcio sottilmente polverizzato, che scomponendosi neutralizza con effervescenza l'acido libero e per rendere il liquido completamente neutro si aggiunge della calce viva disciolta nell'acqua. Così l'acido citrico viene trasformato in citrato calcico insolubile, che si raccoglie sopra apposito filtro, si lava più volte con acqua calda fino a che non è divenuto affatto insipido, cioè non è spoglio affatto di materia colorante e mucilaginosa, e si discioglie quindi in vasi di porcellana o di terra verniciata con tre volte il proprio peso di acido solforico diluito a 19° B (peso specifico 1,15), si aggiunge dell'acqua e si bollire il liquido per alcuni minuti, mescolando in agitazione, si lascia in riposo per mezz'ora e poi si decanta, si separa con un filtro tutto il liquido dal precipitato di solfato di calcio, che si lava. Tutti i liquidi si evaporano lentamente quasi fino a pellicola avendo cura di separarli per decantazione dal solfato calcareo che nell'evaporazione si deposita. Condotto infine il liquido alla dovuta concentrazione, si lasciano raffreddare, e dopo pochi giorni raccogliesi l'acido citrico cristallizzato che si purifica con varie e successive cristallizzazioni, quando si opera su piccole quantità conviene aggiungere alla soluzione dell'acido, che favorisce la cristallizzazione del prodotto.

Da 100 chilog. di limoni o di cedri si può ricavare in media da 4 chilogr. a 5 ½ chilogr. di acido citrico cristallizzato.

Nei paesi ove si adopera in grande quantità l'acido citrico per la tintoria, come in Inghilterra, si opera nel modo che ora descriviamo. Si mette per ogni 5

chilogr. di succo di limone, neutralizzato con carbonato di calce. 6 ½ chilogr. di acido solforico a 1,845 di densità, allungandolo con 20 chil. di acqua, si fa digerire in macerazione alla temperatura ordinaria per molto tempo, si agita vivamente, mescolando il gesso di calce che si forma non si agglomeri, non lasciando in un stesso punto del citrato calcareo, e non impedisca l'azione dell'acido sopra di lui. Il liquido acido si decanta, il sedimento del solfato calcico si stempera in acqua e si lava con acqua fredda, si filtra tutto il liquido e si fa bollire a lento ardore in caldaia di piombo fino a che non abbia raggiunto la densità di 1,13; da questo momento in poi la concentrazione si fa in caldaia molto larga, scaldata a bagno maria, e quando il sciroppo comincia a far pellicola, si pone a raffreddare. I cristalli di questa prima operazione sono grossi ed puri, perchè si debbono far ricristallizzare più volte di seguito. Le loro acque madri, che è vero, contiene ancora dell'acido citrico, ed anche questo si può ottenere per la medesima parte, trattando l'acqua madre medesima dopo ch'è stata sopra di limone (vedi CITRATI DI CALCE, VERNACCHERIE INDUSTRIALE ecc., alla fine).

Se è tentato di precipitare l'acido citrico estratto con potassa dai succhi vegetali con l'acetato piombico, ma siccome nascono con l'acido citrico, o dopo, acido malico, gomma, materia estrattiva ed altre materie ancora, non si può avere un prodotto puro, altro che con operazioni lunghe e costose.

In Francia, ove non si hanno limoni in quantità per servirsene nella preparazione industriale, si è fatto ricorso all'uva spina (*ribes grossularia* L.), che contiene buona dose di acido citrico. Dapprima si fa fermentare il succo, che dapprima si fa fermentare il succo, che distillato somministra dell'alcool, ed il residuo trattato con calce, e poi con acido solforico, dà acido citrico. Chil. 2000 di ribes o uva spina hanno somministrato a Tilley chil. 21 di acido citrico.

Secondo Ferdinando Hoge (1866), nel lavorare l'acido citrico si deve evaporare il succo e chiarirlo più di nuovo con acqua in modo da riportarlo al primitivo volume, in tal modo si separa la maggior parte della materia vegetale e delle impurità. E da notarsi poi che l'acido solforico, aggiunto in leggero eccesso per sciogliere interamente il citrato calcareo, si separerà nelle acque madri in tal quantità da ritenere permanente dell'acido citrico sciolto, e Hoge riconobbe a tale inconveniente con una certa quantità di calce che precipita l'acido solforico.

Anche Gaude Schnitzer (1868) ha dovuto trovare norme pratiche per la lavorazione dell'acido citrico in primo luogo ha osservato che il succo acidulo deve essere saturato con calce o carbonato di calce in modo che contenga ancora leggera reazione alcalina, perchè l'eccesso della calce precipita le sostanze fermentescibili che rimangono mescolate al citrato calcareo e lo rendono alterabile in sommo grado. Il citrato di calcio depurato, liberato dall'acqua madre, e lavato almeno una volta con acqua calda, dovrebbe bene mangiare rapidamente al sole e in luogo asciutto agitandolo con macchine centrifughe e per tal modo si produrrebbe diversamente costoso. La stessa Schnitzer crede che il metodo di Fr. ... sia quale è stato proposto non possa avvantaggiare punto la industriale lavorazione dell'acido citrico, ogni inconveniente può convenientemente di usare una base che formasse un sale insolubile, come la barite carbonata o solfato di barite, proposta da Kolmann e Wagner. Tentava si proceda far reagire il citrato di magnesia con acetato di calce, scomporre l'acetato di magnesia con acido solforico, e così ottenere acido acetico e solfato di magnesia, come prodotto secondario della lavorazione dell'acido citrico.

Proprietà. — L'acido citrico forma cristalli di due diverse maniere per evaporazione spontanea se dopo di una soluzione concentrata in grande e ben pieni rombici, contenenti 1 molecola d'acqua 8,6 per 100), che perdono a 100°, e questi è la forma dell'ordinario acido citrico del commercio, disciogliendo l'acido nell'acqua bollente, evaporando il solvente fino a pellicola, e nel raffreddamento si formano cristalli di un altra forma con 1 molecola di acqua 4,5 per 100), secondo Marchand, ma secondo ... non contrebbero che ne più d'acqua d'interposizione.

L'acido citrico cristallizzato in prismi rombici si scioglie in 0,75 p. di acqua fredda, e in 0,5 p. di acqua bollente, esso è anche solubile nell'alcool e nell'etere. La sua soluzione acquosa abbandonata a se stessa, coll'andar del tempo si ricopre di muffe, ed allora in essa si trova dell'acido acetico. Se quella soluzione, dopo avere aggiunto del lievito di birra e del carbonato di calce, si mantiene tra 20 e 30°, subisce una speciale fermentazione per opera della quale l'acido citrico converte in acido acetico ed in acido butirrico, mondovi formaggio ed una base, si forma acido acetico ed acido propionico (Hoer).

L'acido citrico si fonde nella propria acqua di cristallizzazione, ma operando in lunghe in apparato distillatorio. Ho provato in maniera non vera ebullizione dapprima passa dell'acqua, poi, giunta la temperatura a 175°, distilla un vapore bianco di odore acido e spiccato, che condensandosi produce un liquido che contiene dell'acetone, e mentre svolgesi dell'ossido di carbonio rimane nella storta dell'acido aconitico. Ora a mano ancora di più in temperatura, si sviluppa dell'acido itaconico, corpo nuovo, che per ... e si sviluppa dell'anidride carbonica. Infine, ridistillando più volte di seguito l'acido itaconico, si ottiene una massa oleosa di anidride itaconica. A contatto della pomice l'acido citrico svolge anidride carbonica, anche a 155° solamente. La vera metamorfosi che si opera in

prevere all'acido citrico si spiegano colle seguenti equazioni:

$$\underbrace{C^{12}H^{8}O^{7}}_{\text{ac. citrico}} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{ac. aconitico}} + H^{2}O$$

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{ac. aconitico}} = \underbrace{C^{11}H^{6}O^{4}}_{\text{ac. itaconico}} + CO^{2}$$

$$\underbrace{C^{11}H^{6}O^{4}}_{\text{ac. itaconico}} = \underbrace{C^{11}H^{4}O^{3}}_{\text{anidride citraconica}} + H^{2}O$$

$$\underbrace{C^{11}H^{4}O^{3}}_{\text{ac. acetico}} = 2CO^{2} + CO + \underbrace{C^{3}H^{6}O}_{\text{acetone.}}$$

L'acido citrico in soluzione acquosa dà luogo a svolgimento d'idrogeno, quando viene a contatto dello zinco e del ferro (riduce il cloruro aurico. Trattando a 80° l'acido citrico con soluzione di permanganato potassico ed acido solforico, ha luogo una viva reazione, svolgesi molta anidride carbonica, e nel tempo stesso si manifesta l'odore dell'acetone, che può anche isolarsi (Péan de Saint-Gilles, 1858)

$$\underbrace{2(C^{6}H^{8}O^{7})}_{\text{ac. citrico}} + O^{16} = \underbrace{C^{3}H^{6}O}_{\text{acetone.}} + 9CO^{2} + 5H^{2}O$$

L'assorbimento dell'ossigeno è un po' superiore a quello indicato dalla precedente equazione: ma è da notarsi che l'acetone è accompagnato da un prodotto che ha forte odore ed è molto irritante (forse acroleina)

Una mescolanza di bioxido di manganese e di acido solforico trasforma l'acido citrico in anidride carbonica ed acido formico. L'acido nitrico allungato non altera l'acido citrico, ma l'acido nitrico concentrato a poco a poco lo scompone, generando anidride carbonica, acido acetico ed oxalico.

Il cloro gassoso agisce lentamente sulla soluzione concentrata di acido citrico, ma l'azione della luce solare agevola l'assorbimento del gas, che è seguito dalla formazione di un olio pesante che bolle a 204°, a 12° ha la densità di 1,744 e presenta le proprietà inclusive la densità vaporosa, che è =9,515 a 248°, e la composizione dell'acetato di metile percloruro, $C^{4}Cl^{3}O^{2}$ CC^{2} $C^{2}Cl^{3}O^{2}$ (Cloëz)

Questo prodotto, che era stato giudicato per acetone cloroformico da Stenhouse, ed anco ben diversamente da Plantamour e da Laurent, si produce a norma della seguente equazione.

$$\underbrace{C^{6}H^{8}O^{7}}_{\text{ac. citrico}} + H^{2}O + 8Cl^{2} = \underbrace{C^{4}Cl^{3}(C^{2}Cl^{3})O^{2}}_{\text{acetato metilico percloruro.}} + 3CO^{2} + 10HCl$$

L'azione del cloro sopra l'acido citrico unito con un alcali ha luogo alla luce diffusa, ed il prodotto oleoso che in tal caso si forma è acetato metilico quincloruro, $C^{4}Cl^{3}(CHCl^{2})O^{2}$ la potassa scompone questo corpo in dicloroacetato, carbonato e cloruro alcalino, e l'ammoniaca lo converte in dicloroacetammide. Secondo Plantamour (1846), a dir vero, il cloro non agisce che lentamente sulla soluzione del citrato di sodio anche sotto l'immediata influenza della luce solare. La reazione ha luogo con svolgimento d'anidride carbonica, il liquido s'intorbida per la deposizione di gocciolette oleose, poi cristallizza da esso del citrato acido di sodio. Il corpo oleoso dapprincipio ha odore di cloroformio, poco dopo presenta altro odore molto irritante ed acre, lavato con acqua comincia a bollire tra 60 e 66°, e distillandolo si raccoglie del cloroformio, tra 188 e 190° passa un corpo oleoso, e 200° un altra sostanza oleosa, mentre nella storta resta poco residuo bruno. Il corpo oleoso che bolle a 190° ha sapore bruciante, il suo vapore è in sommo grado irritante, ed è da Plantamour rappresentato colla formola $C^{4}Cl^{4}O^{2}$. La potassa lo trasforma in un sale solubile molto nell'acqua, cristallizzabile in lamine, e per simile a quello che si ottiene trattando con la potassa sciolta nell'alcole il prodotto oleoso che produssi quando il cloro reagisce sull'acido citrico.

Al prodotto acido contenente nel due sali potassici, che ha la composizione stessa dell'acido metilico percloruro, Plantamour ha dato il nome di *acido bicloroossalico*. Il liquido acquoso dal quale si è deposta la materia oleosa nel trattamento del citrato alcalino col cloro, sottoposto alla distillazione, dà un liquido acido, che saturato con soda e poi precipitato con nitrato argentico, somministra un sale che ha la stessa composizione del succinato di argento; ma siccome l'acido che da esso si ottiene ha proprietà diverse dall'acido succinico, Plantamour lo riunisce per isomero, e lo chiamò *acido cimentonico*.

Il bromo non agisce sull'acido citrico nè anche a 100° e al sole, ma aggiunto a poco alla volta ad una soluzione di acido citrico neutralizzato da un alcali, provoca una viva reazione, il liquido si scalda, svolgesi anidride carbonica, e se si continua ad aggiungere bromo fino a che non si osservano il liquido di rossastro, e se si toglie per l'eccesso del bromo con potassa, si separa un olio incoloro, la parte più volatile del quale è bromoformio, la parte meno volatile è un corpo solido, cristallizzato, che dicesi *bromoformo* (Cahours $C^{4}HBr^{3}O^{2}$, oltre due quali corpi quell'olio contiene piccola quantità di un terzo non peranco isolato. Il citrato di barite si comporta sotto l'azione del bromo come i citrati alcalini, quello di ammonio invece non dà materia oleosa.

Il *bromazaforme* non si scioglie nell'acqua, ma scioglesi bene nell'alcole, massime se caldo, da cui per raffreddamento cristallizza in aghi setacei, per evaporazione spontanea, in larghe tavole, fonde tra 74 e 75°. Sottoponendolo alla distillazione, liberasi del bromo. La potassa caustica concentrata lo trasforma in oxalate e bromuro alcalino e bromoforme.

$$\underbrace{C^6HBr^3O^4}_{\text{bromazaforme}} + 4(KHO) = 3(KBr) + \underbrace{C^2K^2O^4}_{\text{oxalate di potassa}} + \underbrace{CHBr^3}_{\text{bromoforme,}} + (H^2O)^2$$

oppure in formiato e carbonato alcalino. L'AcH[illegible] sciolta nell'alcole produce con questo prodotto la citrocetammide, che fonde a 154°, cristallizza in prismi incolori, si scioglie nell'alcole caldo, ed è $C^6H^3Br^3AzO^6$ (Closz).

Il *bromazaforme* è stato ottenuto da Closz in quantità assai grande con l'acetato metilico, ed è identico all'acetato metilico quadribromato

$$CBr^3.C^2HBr^2O^2$$

Dall'acido citrico si forma secondo l'equazione:

$$\underbrace{C^6H^8O^7}_{\text{ac. citrico}} - H^2O + 7Br^2 = \underbrace{C^6HBr^3O^4}_{\text{bromazaforme.}} + 3CO^2 + 9HBr$$

Fuso con potassa caustica (Gay-Lussac), l'acido citrico si scinde in acido ossalico ed acido acetico.

L'acido solforico reagendo a 40° sull'acido citrico secco, dà luogo a svolgimento di ossido di carbonio, verso 100° incomincia, insieme con questo gas si forma anche anidride carbonica, e nel tempo medesimo si avverte l'odore dell'acetone e dell'anidride solforosa. Adoperando 2 parti di acido solforico con una di acido citrico secco, la proporzione dei due gas sembra si mantenga costantemente tra

$$\begin{matrix} CO & CO^2 \\ 5 & 2. \end{matrix}$$

Scaldando la mescolanza dei due acidi col bagno maria, aggiungendo dell'acqua e saturando con carbonato alcalino, si depone una materia bruna, resinoide, solubile nell'alcole, mentre rimane in soluzione un sale sodico speciale, il cui acido forma sali solubilissimi anche con la barite e la stronziana (Roboquet).

Il residuo della reazione dell'acido solforico sull'acido citrico, ripreso con acqua e sbarazzato dall'acido solforico, quando si neutralizza con carbonato di barite e si concentra, somministra piccoli cristalli gialli, con aspetto grasso, rappresentati dalla formola $C^6H^7BaSO^8$ (Welde, 1863). Questo sale è precipitato dalla sua soluzione acquosa anco per mezzo dell'alcole. La reazione acida; la sua soluzione può sciogliere il carbonato di barite, se si tratta con acqua di barite e si scalda intanto, deponendo carbonato di bario, precipitando l'eccesso di barite con anidride carbonica e filtrando il liquido si formano aghi delicati bianchi, solubili nell'acqua, poco solubili nell'alcole, che al calore rigonfiano. Lavato questo sale con alcole, risponde alla formola $C^6H^6BaSO^8$, e da questo si può avere un sale di rame congenere, insolubile nell'alcole, cristallizzato in aghi verdi. Il primo sale, $C^6H^7BaSO^8$, trattato con acqua di barite bollente, dà odore di acetone; quello secondo, $C^6H^6BaSO^8$, anche con l'acido solforico, non dà origine a nessuna materia odorosa.

Scaldando l'acido citrico con un miscuglio di acido solforico ed alcole, a seconda della temperatura e della durata della reazione, produce ora etere citrico, ora dell'acido aconitico e citraconico.

Se si mescolano tra pesi molecolari di percloruro di fosforo con 1 peso molecolare di acido citrico disseccato, il miscuglio si riscalda, formasi un liquido rossastro, che si scalda per rendere completa la reazione e per fugare molto dell'acido cloridrico formatosi, e dopo il raffreddamento si depongono cristalli aghiformi bianchi (Pebal), che sono insolubili nel solfuro carbonico. Questo prodotto vien detto *acido esoclorocitrico* perchè proviene dalla sostituzione di 2 atomi di cloro ad 1 atomo di ossigeno dell'acido citrico:

$$\underbrace{C^6H^8O^7}_{\text{ac. citrico}} + PhCl^5 = \underbrace{C^6H^6O^6Cl^2}_{\text{ac. esoclorocitrico.}} + PhOCl^3$$

Si separa con il solfuro di carbonio dall'esoclorure di fosforo, e si discioglie in una corrente d'aria calda. Scaldato a 100° c., svolge acido cloridrico e si trasforma in acido aconitico; con l'acqua riproduce l'acido citrico, con l'ammoniaca reagisce vivamente producendo una massa nera, con l'anilina dà origine alla fenilacetammide. L'acido esoclorocitrico reagendo con percloruro di fosforo produce cloruro di citrile e forse anche di aconitile (Pebal).

$$\underbrace{C^6H^6O^6Cl^2}_{\text{ac. esoclorocitrico}} + PhCl^5 = \underbrace{C^6H^5O^5Cl^3}_{\text{cloruro di citrile}} + H^2O + HCl + PhOCl^3$$

Basicità e costituzione dell'acido citrico. — L'acido citrico è tribasico, giacchè i suoi sali neutri contengono 3 atomi di metallo monovalente, in luogo di altrettanti atomi d'idrogeno. Ugo Schiff e Kamm-

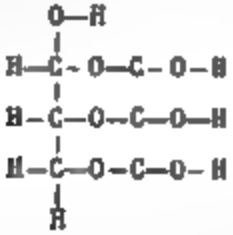
merer hanno ottenuti alcuni sali (di ferro, di antimonio e di rame) quadrimetallici, ma in generale il quarto atomo d'idrogeno non può essere sostituito che da un radicale elettronegativo. La tribasicità dell'acido citrico è resa certa dal citrato trietilico e da varii eteri consimili; ma per l'azione del cloruro di acetile sul citrato trietilico Wislicenus (1866) è riuscito a sostituire un atomo d'idrogeno con l'acetile, ed ha ottenuto l'acetilcitrato trietilico: perciò l'acide citrico è quadrivalente. La formola seguente rende conto ad un tempo della tribasicità e quadrivalenza dell'acido citrico, non che della sua costituzione:

$(C^6H^5)(OH)(CO.OH)^3$ *acido citrico*

$(C^6H^5)(OH)(CO.O(C^2H^5))^3$ *citrato trietilico.*

$C^6H^5(O.(C^2H^3O))(CO.(C^2H^5))^3$ *acetilcitrato trietilico.*

Kommerer (1868) rappresenta l'acido citrico con la formola seguente, dalla quale apparisce che tre atomi d'idrogeno sono uniti al carbonio, ed un at. d'idrogeno è unito all'ossigeno: quindi i tre primi facilmente sono sostituiti da un metallo, mentre il quarto atomo d'idrogeno solamente con grande difficoltà viene sostituito.



Reattivi e ricerca dell'acido citrico. — L'acido citrico disciolto nell'acqua non precipita l'acqua di calce a freddo, ma con un eccesso della medesima si intorbida quando si fa bollire, deponendo citrato tricalcico, che pel raffreddamento può ridissciogliersi. Per il modo col quale si comporta l'acido citrico con l'acqua di calce, ben si distingue dall'acido tartarico, ma tra l'uno e l'altro corrono anche varie altre differenze. L'acido citrico unito a cloruro ferrico e potassa o soda dà un liquido da cui i solfuri non precipitano il ferro; invece l'acido tartarico non impedisce la precipitazione di quel metallo. Aggiungendo l'acido citrico ad una soluzione fortemente alcalina di permanganato potassico, e facendo bollire, il liquido diviene a poco a poco verde, e non cambia colorazione anche continuando a scaldarlo; l'acido tartarico invece, trattato nello stesso modo, fa deporre sempre e prontamente del biossido di manganese (Chapmann e Smith, 1867): adunque l'azione riduttiva dell'acido citrico sul permanganato si limiterebbe all'acido manganico, mentre l'acido citrico ridurrebbe anche quest'ultimo in biossido di manganese. Diamo questa indicazione in modo non assoluto, giacchè sembra che anche l'acido citrico possa produrre la stessa reazione dell'acido tartarico, abbenchè più difficilmente e con molta lentezza: difatti, secondo recenti esperimenti (Th. Wimmel, 1868), mentre 2 parti di acido tartarico riducono 1 p. di permanganato, occorrono 200 p. di acido citrico per produrre lo stesso effetto; ed ove l'acido citrico sia mescolato a 5 per 100 d'acido tartarico, ne occorrono 50 p. solamente. Inoltre quella riduzione è assai più pronta in presenza della soda, che in presenza della potassa.

L'acido cloridrico concentrato e scaldato per molte ore sottrae all'acido citrico gli elementi dell'acqua e lo converte in acido aconitico (Dessaignes).

Il perossido di piombo scaldato verso 22° con acido citrico ben disseccato, lo ossida completamente con violento svolgimento di calore e di luce.

L'idrogeno solforato non precipita solfuro cobaltico dalla soluzione acida del citrato di questo metallo, ma l'acido citrico non discioglie che piccolissima quantità di solfuro di cobalto (Field).

Se si aggiunge un solato di acetato di barite in altro di un citrato solubile, formasi, alla temperatura ordinaria, un precipitato amorfo di citrato baritico, $(C^6H^5O^7)^2(\overset{II}{Ba})^3+7H^2O$; aggiungendo un eccesso di acetato di barite, e riscaldando il precipitato insieme col liquido, diminuisce il suo volume, diviene granoloso e pesante, ed allora contiene la metà meno di acqua di cristallizzazione (cioè $3\frac{1}{2}H^2O$). Nel liquido filtrato l'acetato di piombo non induce più precipitazione di citrato piombico. Tale reazione (Kommerer, 1869) può assai comodamente e con ogni certezza servire per riconoscere l'acido citrico dagli altri acidi vegetali. Basta a tal uopo separare le basi (calce, ossido di ferro) che il liquido può contenere, neutralizzare il liquido, affondervi acetato di barite in eccesso, scaldare il precipitato insieme col liquido a bagno maria, ed esaminare poi col microscopio il sale depostosi. Se la soluzione dell'acido citrico è molto allungata, si concentra il liquido in piccolo volume ed ottiensi un sale con $5H^2O$ cristallizzato in aghi; se la soluzione era concentrata, con quel trattamento si ha invece il sale con $7H^2O$ sopra descritto, foggiato in piccolissimi prismi rhomboidici caratteristici.

Mezzo semplice per distinguere l'acido citrico dall'acido tartarico è il seguente: pongansi sopra una lastrina di vetro, ricoperta di un sottile strato di soluzione allungata di potassa, dei cristalli di acido: in pochi secondi, se i cristalli sono di acido tartarico, divengono opachi e si trasformano in piccoli cristalli microscopici, se i cristalli sono di acido citrico, essi rimangono invece trasparenti, e non si disciolgono che in parte nel liquido alcalino. L'esperienza deve farsi col porteggetti del microscopio,

e l'esito è di certo che questo metodo è pronto bene anche a riconoscere le diverse mescolanze che si potessero incontrare dei due acidi (Barbet).

Separazione e determinazione dell'acido citrico — Per separare l'acido citrico che trovasi nel succo delle barbabietole, Fr. Herbette (1859) mettevasi in grado di metodo seguente: mediante il succo con acido acetico, scaldasi verso 95° per coagulare le materie proteiche; filtrasi, si aggiungevano un eccesso di ammoniaca, poi dell'acetato di magnesia e di calce per precipitare l'acido fosforico e l'acido oxalico; evaporavasi a bagno-maria, ed il liquido, reso alcalino con poca ammoniaca, precipitavasi con acetato piombico. Raccolto e lavato il precipitato, lo scomponeva con acido solfidrico, ed il liquido filtrato, ridotto ad estratto, trattavasi con etere, da cui ottenevasi l'acido citrico cristallizzato. Il residuo ammoniacale con alcole contenevasi legumina, lactato e citrato di calce; per due volte lo sciogliava nell'acido cloridrico, evaporava e calcinava; e dalla quantità del cloro che contenevasi il residuo dedurevasi l'acido citrico corrispondente, che aggiungevasi al peso dell'acido citrico ottenuto per mezzo dell'etere.

Essendo il tartarato acido di potassio quasi affatto insolubile nell'acido citrico, G. Schnatzer ha su questo fatto basato un processo per separare e determinare la quantità dell'acido citrico che si può trovare mescolato con altri corpi, come l'acido tartarico, che dicesi lungo nascondersi alla potassa ad un composto insolubile. Aggiungendo alla soluzione della potassa fino a che si formi del precipitato, si filtra, si leva il sedimento con alcole, e nel liquido riunito alle acque di lavatura e concentrato si precipita con cloruro di calcio l'acido citrico allo stato di citrato tricalcico, che lavato con acqua bollente, si mesce e si pesa. 258 p. di citrato tricalcico rispondono a 192 p. di acido citrico cristallizzato. Si potrebbe anche determinare la calce nel citrato per mezzo della calcinazione, e dalla quantità della base dedurre quella dell'acido citrico.

CITRICO ACIDO (*farm.*). — L'acido citrico, per uso medico, si adopera come rinfrescante, temperante nelle flegmasie acute dell'addome, contro la itterizia, lo scorbuto, il reuma acuto, ecc., ed anche comunemente per dissetare nel tempo estivo. La forma con che si somministra più di frequente è quella di bibita acidula, edulcorata ed aromatizzata, come di *limonata*, ed anche in *pastiglie* e *sciroppo*.

La *limonata a base di acido citrico* può farsi spremendo sugo di limone nell'acqua fresca ed aggiungendovi zucchero bianco: per due limoni si aggiungono mezzo 50 grammi di zucchero ed 1 litro di acqua.

Quando si fa a caldo, messa nell'acqua bollente, si tagliano a fette i limoni, se ne tolgono i semi, vi si sopraversa l'acqua bollente, si lascia in infusione per un po' di tempo, si passa per panniglino e vi si scioglie lo zucchero.

La *limonata di Spagna* si prepara con 5 limoni affettati e che si bollono in 2 chil. e 750 gr. di acqua, finchè il liquido sia ridotto ad 1 chil. e 250 grammi; si filtra e vi si sciolgono 120 grammi di zucchero. È preferita nelle febbri sinoviche.

La *limonata con acido citrico cristallizzato* si prepara con 60 gr. di sciroppo di acido citrico, 1 litro di acqua, ed 1 gr. di essenza di cedro.

La *limonata citrica secca* si prepara con 4 a 5 gr. di acido citrico cristallizzato ed in polvere finissima, 100 gr. di zucchero e 10 goccie di olio essenziale di cedro. Si divide in 10 carte, ciascuna per un bicchiere di acqua.

Le *sciroppo citrico* si fa con diverse ricette, secondo gli autori, ne daremo le principali.

Sciroppo semplice: acido citrico 32 gr., acqua distillata 60 gr., sciroppo semplice 1500 gr. Si scioglie l'acido nell'acqua e si mescola allo sciroppo semplice. Si può aromatizzare con 3 goccie di essenza di cedro.

Lo *sciroppo dibasico di acido citrico* contiene 20 gr. di acido citrico in cambio di 32, sciolto in 40 gr. di acqua, e mescolato con 1500 gr. di sciroppo semplice. Lo *sciroppo citrico della Società farmaceutica di Parigi* si prepara con 20 gr. di acido per 20 di acqua e 960 di sciroppo semplice. Lo *sciroppo di cedro sciroppato* con 15 gr. dell'acido, 15 di acqua, 1000 di sciroppo semplice zucchero e 15 gr. di tintura del giallo di cedro.

Molti sciroppi si glicolato, i citrici od essenza di cedro. I *sciroppi* di limoni o di cedro che si fa frugando prima di zucchero in pezzi sul giallo del frutto, premo di tagliarlo, e poi si scioglie nello sciroppo.

Pastiglie di acido citrico. — Si prendono 12 gr. di acido citrico finissimamente polverizzato, si mescola con 500 gr. di zucchero bianco, similmente polverizzato, e si impasta con mucilagine di gomma adragante e si aromatizza con 6 dragee di essenza di cedro.

Cotrati. — Questi sali acquistarono una certa importanza, e in modo particolare quelli di chinina, di estricnina, di magnesia di *ferro*, il *citrobromato di magnesia*, il *citrosolfato di chinina* può talvolta si usano quelli di ammoniaca, potassa, ecc.

Trattando in questa opera delle rispettive basi di tali citrati, si darà ed anche delle applicazioni che se ne fa in terapeutica e delle loro preparazioni in farmacia.

CITRICO ACIDO (FALSIFICAZIONI DEL *citrico acid*). — L'acido citrico del commercio contiene talvolta dell'acido *solforico*, del *piombo* e del *rame*, le contaminazioni dei modo con che fu preparato, e non perchè si voglia adulterarlo con tali materie.

L'acido solforico si scopre aggiungendo l'acido ci-

trice ed aggiungendovi qualche gocciola di cloruro di bario in soluzione; si forma un precipitato bianco di solfato di baryta, insolubile in qualsivoglia acido.

Vi si riconosce il piombo col mezzo dell'acido solfidrico, dell'ioduro di potassio e del cromato di potassa; il primo dà un precipitato bruno; il secondo un precipitato giallo, e similmente il terzo.

Fu falsificato e si falsifica con *acido ossalico*, con *acido tartarico* e con *solfato di calce*. E perchè nè l'uno nè l'altro dei due acidi mescolatigli si possa distinguere dal citrico, per la forma cristallina, si trovò l'astuzia di sperare la mescolanza in soluzione, indi ottenere cristallizzato il prodotto. Così facendo, la vista non è sufficiente a riconoscere la frode.

Quanto a scoprirvi l'acido ossalico, si usa qualche sale di calce, affine di formare l'ossalato di calce, insolubile.

Rispetto all'acido tartarico, si neutralizza con potassa la metà dell'acido sospetto, indi si versa l'altra metà nella soluzione neutra. Se vi ha dell'acido tartarico, ne precipita del bitartarato di potassa; il solo acido citrico non darebbe precipitato. Anche l'acido ossalico può fornire un precipitato di bioxalato potassico, poco solubile, nella maniera detta per svelare l'acido tartarico.

La magnesia può adoperarsi eziandio per iscoprire l'acido tartarico, dacchè forma un sale solubile nell'acido citrico, insolubile nell'acido tartarico.

Gaffard insegnò di sperimentare l'acido citrico coll'acqua di calce: si procede cautamente, si versano 2 goccie a non più di soluzione concentrata dell'acido in 15 a 18 gr. di acqua di calce, se vi ha dell'acido tartarico, si forma un torbido ad una pastura di tartarato di calce.

Chapman e Smith si valsero del permanganato di potassa in soluzione alcalina per manifestare l'acido tartarico nel citrico, l'aggiungono all'acido e scaldano fino ad ebollizione. Se non vi è acido tartarico, il liquido si mantiene di colore verde; se ve ne ha, s'intorbida, s'imbrana, poi si scoloriscе e depone perossido di manganese. Simmler per lo stesso oggetto consiglia di introdurre un po' dell'acido da esaminare, e sciolto in campanella da assaggio con idrato di perossido di ferro umido, scaldare lentamente fino a bollitura, lasciare che l'eccesso dell'ossido di ferro si depenga, e decantare il liquido limpido sovrastante. Se l'acido citrico è puro, il liquido rimane di un bel rosso e chiaro, e contiene solo 2 per 100 di acido tartarico. S'intorbida e depone un composto polveroso di acido tartarico e di perossido di ferro.

Bouchardat insegnò ad svelare l'acido tartarico nel citrico in tre modi: per via dell'apparecchio di polarizzazione, e polverizzando l'acido, e esponendolo al calore finchè si scomponga.

La soluzione dell'acido citrico concentrata non possiede azione sulla luce polarizzata; se contiene acido tartarico, la luce polarizzata soggiace ad una deviazione.

L'acido citrico puro, pestandolo nell'oscuro, non manifesta segni di fosforescenza elettrica; se contiene acido tartarico, nel pestarlo, e confricando i cristalli l'uno contro l'altro, si hanno lampi luminosi.

L'acido citrico solo, scaldandolo fino ad un principio d'incarbonimento, non dà l'odore del caramelo, che si svolge chiaramente qualora contenga dell'acido tartarico.

Ad isvelare il solfato di calce od altro sale calcare, si neutralizza l'acido citrico con ammoniaca e si divide in due parti. Nella prima si versa ossalato di ammoniaca, il quale colla calce forma un precipitato bianco, nella seconda si affonde del cloruro di bario, che forma pure un precipitato bianco se vi è l'acido solforico del solfato di calce.

CLAUSTHALIA (var. *Tilkerodite*) (chim. min.). — È un selenuro di piombo, monometrico, isomorfo quindi al solfuro ed al tellururo di questo stesso metallo. Raramente si trova in cristalli, in generale è in masse granulari od a foglietta, ma la sfaldatura vi si campa sempre parallelamente alle faccie del cubo. Ha colore grigio di piombo tirante all'azzurro, con polvere nerastra. È opaco; al cannello decrepita, si fonde parzialmente, svolgendo odore di selenio. Scaldato nel tubo chiuso emana pure vapori di selenio, producendo un sublimato rossastro. Per questi caratteri facilmente si distingue da la galena. Si hanno tre analisi principali della clausthalia.

I. *Analisi di Rose*. II. *Analisi di Stromeyer*. III. *Analisi di Rose della varietà tilkerodite*.

	I.	II.	III.
Se	27,59	28,11	31,42
Pb	71,81	70,98	63,92
Co	—	0,83	3,14
Fe	—	—	0,45
	99,40	99,92	98,93

Si trova a Clausthal, Tilkerode, Zorge, ecc. nell'Harz, presso Freyberg in Sassonia ed alle miniere del Rio-Tinto presso Siviglia in Ispagna. Si riconobbe anche nella miniera Cachenta di Mendoza nell'America meridionale.

CLAYTE (chim. min.). — Non è ben conosciuta la vera composizione di questo minerale monometrico (tetraedrico), che fu analizzato dal Taylor, e si trova in Perù. Sembra che risulti da una decomposizione di altre sostanze. Ha lucentezza metallica, è opaco, setile, di color grigio piombo tirante al nero.

Zolfo	2,22
Arsenico	9,78
Antimonio	0,54
Piombo	68,51
Rame	1,61

Tracce di argento.

CLEMATE (CANFORA DI) (*chim. gen.*). — I giovani rami della *clematide flammula*, *clem. vitalba*, *clem. recta*, *clem. erecta*, ecc., quando sono distillati con acqua, forniscono un idrolato di sapore pungente, di un odore acre di ranno e che arrossa la pelle. Lasciandolo esposto all'aria perde l'acidità, ma se tengasi in recipiente chiuso, depone cristalli tabulari bianchi e fusibili poco bianchi di *canfora della clemate*.

CLEMATITINA (*chim. gen.*). — Sostanza amara, che Walz ottenne dalla radice dell'*aristolochia clematitide*, la cui composizione corrisponde probabilmente alla formola $C^{36}H^{14}O^{6}$.

CLICHETS (*chim. tecn.*). — Allorquando si abbia un'incisione sul legno, o si voglia riprodurre con metallo ad altro per colorarne, come dei originale, per la stampa colla carta, si fa scorrere o si comprime una materia o fusa o molle sull'incisione, con che si riproduce in rilievo per le parti di rilievo, ritraendone una matrice, sulla quale gettando un altro legno fuso, od una materia molle appropriata, si ottiene un nuovo pezzo, e tale che, rafforzato nel di dietro, può ricevere l'inchiostro e contenere la pressione del torchio. Tale operazione fu detta *chichage* dai Francesi, e furono chiamate *clichets* le copie che riproducono l'incisione.

In italiano, per quanto ne sia noto, non abbiamo i vocaboli corrispondenti, tuttavolta si potrebbero denominare *ristampi* i *clichets*, e *riproduzione per ristampi* il *chichage*, parendoci che tali voci, per quanto speciale significato, siccome abbastanza espressive ed appropriate.

La riproduzione per ristampi non si congiunge unicamente per le incisioni in legno, ma si compie per le tavole ed i cilindri a disegno di rilievo, tanto nella stampa colorata delle stoffe, e per le composizioni in caratteri mobili da tipografi, laonde noi tratteremo dell'una come e dell'altra in PORTATIPIA ed in STEREOTIPIA, dacchè si vuole distinguere con tali nomi l'arte di fare i ristampi, secondo che si applichi o per le incisioni in legno, o per le composizioni tipografiche.

CLINOCLASITE (sin. *Rame arsenicato ferrifero*, *Sideroarsenite*, *Afanite*, *Abichite*) (*chim. min.*). — I cristalli monoclini di questo elegante minerale sono di un bel colore verde-rame tirante all'azzurrastro, con lucentezza perlacea in certe faccie, in altre vitrea o resinosa. Spesso intimamente addensati in forme mammillari con struttura fibrosa, talvolta il minerale si presenta compatto. Durezza = 3,5...3, peso specifico = 4,19...4,36. Rammelsberg analizzò la varietà di Carnovaglia, trovando in 100 parti in peso:

Acido arsenico	20,71
Acido fosforico	0,66
Ossido di rame	60,00
Acqua	7,64
Peroxido di ferro	0,39
Calce	0,50
Silice	1,12

Svolge acqua nel tubo chiuso, si fonde al cannello e colora in verde la fiamma; riscaldandone la massa fusa sembra che assuma struttura cristallina. Riducendo il minerale colla soda, svolgesi acido arsenioso, ecc., e si può ottenere un globulo di rame. È solubile nell'acido nitrico. La clinoclasite si trova in Carnovaglia, e può scarsamente nell'Erzgebirge.

CLISTERI e **LAVATIVI** (*farm.*). — Forme di medicamento magistrali, liquide, e che si usano introducendole nell'intestino per via d'iniezione, valendosi a tal uopo di una siringa, o di una piccola tromba aspirante, detta *clistromba*.

Sono composti principalmente di colaticci fatti nell'acqua o per infusione o per decozione, ed anche per semplice mescolanza, di varie principii medicinali, e talvolta contengono anche in sospeso qualche polvere in particelle estremamente sottili, come i clisteri di carbone, sommministrati nelle dissenterie che danno frequenti movimenti.

Comunemente la quantità del liquido è di mezzo litro per un adulto, di un quarto di litro o di meno ancora per bambini, conforme ad età. Deve essere tepido, cioè a temperatura di circa 30 a 35° c., tanto che non si senta impressione di calore nell'atto in cui esso riceve. Tuttavolta si adoperano anche clisteri freddi, cioè a temperatura ordinaria molto, dai 20 ai 25° c., e si cominciano a diffondere l'uso di quelli d'acqua semplice.

CLORALBIRA, $C^{16}H^{4}Cl^{12}$ (*chim. gen.*). — Corpo che non si presenta cristallizzato e che deriva dalla preparazione dell'acido tricloracetico quando si fa agire il cloro sull'acido fenico grezzo. Laurent l'ottenne esponendo trattando sull'etere freddo l'acido tricloracetico grezzo, poichè la clorallina rimane indecomposta. È una materia cristallina, fusibile a 190°, sublimabile in aghetti, insolubile a caldo dall'acido solforico e dall'acido nitrico, solubile a caldo nell'etere bollente ed in poco nell'alcool bollente. È insolubile negli alcali.

CLORALE e **CLORALIO** (*chim. gen.*). — Fu detto anche *idrato di tricloracetile* o *tricloralidrate*, ed ha per formola

$$C^2Cl^3HO = \begin{cases} CO^2 \\ CO \\ H \end{cases}$$

Fu scoperto da Liebig nel 1832 e posteriormente esaminato da Dumas e da Staedeler corrisponde all'ultimo prodotto dell'azione del cloro sull'alcole, confermo ad equazione

$$C^4H^6O + Cl^8 = C^2HCl^3O + 5HCl.$$

Il nome di cloralio deriva dall'abbreviazione di *cloralcoolide*, perchè corrisponde all'alcoolide vinica, C^4H^6O nella quale tre atomi d'idrogeno sono sostituiti da altrettanti di cloro. Nondimeno, qualora si volesse ottenere facendo agire direttamente il cloro sull'alcoolide, non si riuscirebbe all'effetto. Il cloralio può anche ingenerarsi dalle azione decomponente e clorurante che ha il cloro sulle sostanze saccarificabili, quali sono l'amido e lo zucchero di canna. Per prepararlo coll'alcole si fa arrivare una corrente di gas cloro, perfettamente secco, nell'alcole assoluto. Fa d'uopo evitare l'acqua coll'uno e coll'altro dei corpi in reazione, poichè si formano in allora in maggior copia varii prodotti diversi dal cloralio, quali l'aldeide, l'acetalio, l'acido acetico, l'etero acetico, ecc.

L'alcole è contenuto in una storta tubulata munita il collo piegato all'alto (come disposta a refluosa) e congiunto con una lunga canna di condensazione, od anche un pallone che si prolunga lontanamente per condurre il gas acido cloridrico in un camino di buon tiraggio.

Per la tubulatura si introduce la corrente del cloro. Questo si fa sviluppare da una manganese di sul commercio, di permanganato o di acido solforico, perchè si sviluppi in corrente può regolare che non ne coll'acido cloridrico ed il manganese. Si fa gorgogliare in bottiglia di vetro o ma si fa passare in altra bottiglia, contenente cloruro di calcio o acido solforico, con segue una terza vuota per ritenere l'alcole in caso di assorbimento.

È necessario che nel cominciare dell'operazione si tenga fredda la storta con effusione continua di acqua fredda, per impedire che tra il cloro e l'alcole non avvenga combustione nè pigliano nascimento prodotti carbonosi, ma in appresso allorquando l'assorbimento del cloro si fa meno rapidamente ed il liquido piglia un colore giallognolo, conviene che si scaldi gradatamente promedando fin presso all'ebollizione, verso il tempo la reazione. Operando con 500 gr. di alcole, occorre una corrente di cloro rapida e continua per 15 a 20 ore e fa d'uopo d'una quantità di gas cloro corrispondente a circa 1200 litri. L'alcole diventa sempre più denso, cresce il suo grado di bollitura e si converte in ultimo in un sciroppo denso, il quale a termine di alcuni giorni si solidifica totalmente in una massa cristallina e bianca di idrato di cloralio, ovvero nel galleggia uno strato liquido e meno denso. Si separa lo strato di cloralio liquido e solido che sia, e si agita con 4 o 6 volte il suo peso di acido solforico, con che il cloralio è disciolto e rimane galleggiante. Si decanta immediatamente col mezzo di una pipetta, perchè se rimanesse in contatto coll'acido idratato si convertirebbe in cloralio insolubile o metacloralio. Dopo ciò si deve rettificare dapprima sul acido solforico, poscia sulla calce viva. Con che tuttavia difficilmente si ottiene puro, contenendo pur sempre tracce d'acqua e di alcole, da cui non può essere interamente purgato se non replicando le rettificazioni sul acido solforico e la calce. Tali operazioni debbono essere eseguite in apparecchi dai quali possibilmente si escluda il contatto dell'aria.

Si può anche ad aver puro il cloralio, lasciarlo in contatto dell'acido solforico pel tempo occorrente alla trasformazione del metacloralio, che poi si leva può volta con acqua e si scalda a 100° con che ripassa in istato di cloralio liquido. Quindi poi si rettifica raccogliendo la porzione che passa fra 94 e 99°.

Staedler lo preparò con distillare una parte di amido o di zucchero o di glucosio con 7 parti di acido cloridrico puro, diluito con egual volume di acqua, e scaldando blandamente finchè ogni cosa fosse divenuta liquida, poi introducendovi tre parti di manganese ed una piccola quantità di sal comune, e questo per trasformare in acido solforico quel tanto di acido solforoso contenuto in piccola nell'acido cloridrico commerciale. Operò in ampia storta, scaldando rapidamente fino ad ebollizione, e a tal punto togliendo tutto il fuoco perchè la materia si rigonfia moltissimo. Lasciata la prima reazione si rimette il fuoco per mantenere il liquido in ebollizione e si raccoglie il prodotto che distilla finchè facendosi maggio, si vede che non si intorbida mescolandolo con soluzione concentrata di potassa. Durante la distillazione si aggiungono nella storta di tempo in tempo piccole porzioni di acido cloridrico. Nel principio della distillazione il prodotto che passa è accompagnato da gocce incolore può dunque che l'acqua da carica separa il liquido. Quindi si saturò metà con sale marino e si distillò di nuovo, curando di separare un olio giallo e meno aere che è il primo a distillare. E necessario importa che detto olio sia tolto puramente, si misura con carbonato di calce o creta caicare il prodotto distillato e si rettifica. La creta calcare decompone il corpo oleoso ma non intacca il cloralio. Questo contiene ancora dell'acqua, per cui è necessario che si si sciolga del cloruro di calcio fino a saturazione e si distilli in bagno d'olio a 120°, tenendo a parte le ultime porzioni che passano perchè imbrattate da una materia oleosa e bruna. Il cloralio che passa è idratato, e si rappiglia in massa cristallina. Si rifonde a

cloralo anidro trattandolo con acido solforico e distillando, come fu detto di sopra.

Kraemer investigò quali siano i prodotti secondari nella formazione del cloralo, e vi trovò del *cloruro di etile*, del *cloruro di etilidene* che bolle a 60°, del *cloruro di etilene* bollente ad 84°, e del *cloruro di etilene clorato*, bollente a 115°.

Proprietà — Il cloralo è un liquido incoloro fluidissimo, oleoso al tatto, che forma macchia untuosa sulla carta, il quale si dileguia evaporando. Ha un odore particolare pungente, ed eccita copiosamente la lacrimazione. Ha sapore grasso e un poco astringente. Agisce sulla pelle specialmente quando è in istato di vapore bollente. Non ha reazione acida. Si discioglie facilmente nell'acqua, come pure nell'alcole e nell'etere. Assorbe il gas cloro senza soffrire alterazione. Scioglie il bromo e l'iodio formando con questo una soluzione di color porpora, e scioglie pure il solfo ed il fosforo, specialmente a caldo. Ha un peso specifico di 1,5183 a 0°, di 1,502 a 15°, di 1,4903 a 22°. Bolle a 96° 4 secondo il Liebig, a 98°,5 quando la pressione barometrica è di 760 mm., secondo il Kopp. Dopo la sua alterazione e la densità del suo vapore fu calcolata in 5,13. Quando è in soluzione non precipita i sali d'argento. In istato anidro può essere distillato coll'acido solforico senza che si alteri, ma quando è idratato si trasforma in parte in *cloralide*, con sviluppo di acido cloridrico ed acido solforico e tracce di acido carbonico. Trattato coll'acido nitrico fumante, riscaldando col calore, sviluppa dell'acido tricloracetico, trasformazione la quale si opera pure con un miscuglio di acido cloridrico e di clorato di potassa. Nello stesso tempo si forma della cloropicrina e dell'acido formico.

$$\underbrace{C^4HCl^3O}_{\text{cloralo}} + \underbrace{AzHO^6}_{\text{ac. nitrico}} = \underbrace{C^4HO^2}_{\text{ac. formico}} + \underbrace{C(AzO^2)Cl^3}_{\text{cloropicrina}}$$

Cogli ossidi metallici anidri, come la barita, la calce, gli ossidi di rame e di mercurio ed il perossido di manganese, può essere distillato senza decomposizione, tuttavolta, se lasciasi passare il vapore sulla barita, stronziana o la calce scaldate, il cloralo rimane decomposto completamente, con sviluppo di ossido di carbonio e formazione di un cloruro metallico e di materia carbonosa.

Cogli alcali idratati, o solidi od in soluzione acquosa, si decompone facilmente a temperatura ordinaria, sviluppa del calore e sviluppa del cloroformio e del formiato alcalino, ed una parte del cloroformio ingenerato reagisce successivamente con formazione di altro formiato e di cloruro.

$$\underbrace{C^4HCl^3O}_{\text{cloralo}} + KHO = \underbrace{CHKO^2}_{\text{formiato di potassa}} + \underbrace{CHCl^3}_{\text{cloroformio}}$$

$$CHCl^3 + 4KHO = CHKO^2 + 3KCl + 2H^2O.$$

Mescolato con soluzione di alcoolato di sodio, ingenera cloroformio ed etere formico (Kekulé), scaldato con cloruro di acetile a 170° fa il composto $C^4HCl^3O\,C^4H^3OCl$, se combinato coll'ammoniaca, e forma $C^4HCl^3O\,AzH^3$, un liquido acido e collo poco si converte in aldeide.

Quando il cloralo si fa giungere in vapore sul ferro roventato, si svolge dell'ossido di carbonio e rimane del cloruro di ferro misto con carbone.

Trattando il cloralo col potassio, si sprigiona dell'idrogeno e si forma un corpo resinoso, da cui l'acqua estrae dell'idrato e del cloruro di potassio.

Coll'ammoniaca dà nascimento ad un composto simile all'ammonio-aldeide, capace di ridurre l'argento nella forma metallica e che trattato coll'acido solfidrico produce dei derivati solforati analoghi alla tiodina. Dirigendo una corrente di gas solfidrico nella soluzione acquosa del cloralo, ingenera una materia cristallina, poco solubile, probabilmente analoga al mercaptano etilico, ma può facilmente decomponibile con sviluppo di acido solfidrico mentre si fa disseccare.

Coll'acido cianidrico e coll'acido cloridrico nell'idrato di cloralo bollente si ha un composto acilopuno ed acido che somiglia all'acido lattico. Il cloralo col tiosolfito di soda forma una combinazione cristallina come fanno le aldeidi.

Wurtz, avendo sottoposto l'aldeide all'azione del cloro, non ne ottenne che del cloruro di acetile e del cloruro di acetile monoclorato, avente il punto di ebollizione a 105°. Se il cloralo derivasse dall'aldeide per una successiva sostituzione del cloro all'idrogeno, dovrebbe essere un cloruro d'acetile bicloruro, e il prodotto ottenuto dovrebbe bollire ad un grado più alto del monoclorato. Ma si opera all'opposto pel cloralo, dimodochè se ne deduce che, a cagione di trovarlo a considerare come un derivato diretto dell'aldeide per sostituzione, si debba piuttosto ritenere come l'idrato di tricloracetile.

Idrato di cloralo — Abbiamo già avvertito che il cloralo anidro si combina direttamente coll'acqua aggiungendo in piccole quantità, sprigionando calore e formando un ammasso di cristalli la cui formula è C^4HCl^3O,H^2O.

Dacchè l'idrato di cloralo fu applicato alla terapeutica da Liebreich, acquistò un importanza speciale, e per ciò varii chimici tedeschi e francesi si applicarono a cercare il modo migliore di prepararlo. Fra questi dobbiamo rammentare principalmente Personne e Roussin ambedue riconoscendo che fra i due metodi di Dumas e Staedeler il primo merita preferenza.

Personne seguì accuratamente il processo descritto da Dumas, e di ciò abbiamo parlato trattando del cloralo anidro; così facendo, egli riuscì ad

ottenere 5 chilogrammi d'idrato di cloralio puro da 2 chil. e 100 gr. di alcole assoluto.

Si può anche, quando si voglia perfettamente puro, prepararlo direttamente unendo una molecola di cloralio anidro ad una di acqua, cioè di questa 10,8 per 100. Non appena composta la mescolanza, la temperatura s'innalza e nel raffreddare si rappiglia in massa cristallina.

L'idrato di cloralio puro, quando sia in soluzione acquosa e posto a concentrare nel vuoto, cristallizza in grosse lamine di forma romboidale. Tende molto a vaporizzare, tanto che esala vapori anche a temperatura ordinaria. Si fonde a 46° (Personne) e bolle distillando senza residuo tra 96° e 98° (Personne), tra 97°,0 e 97°,5 (Roscher, Lehugue e Jungfleisch), a 120° (Dumas), la densità del suo vapore fu trovata eguale a 5,76, onde si suppone che si adoppi in acqua e cloralio anidro.

Quando sia fuso e lasciato raffreddare si rapprende in massa cristallina, dura, poco fragile, di aspetto saccaroide. Ha odore acuto che somiglia a quello del cloralio anidro ma più debole, ha sapore di acredine manifesta. È aspro al tacto, se non che, fregandolo fra dita, si scioglie nell'umore esalato dalla pelle, producendo la sensazione di un grasso liquido, attrae fortemente l'umidità atmosferica, ed è solubilissimo nell'acqua, nella quale si scioglie, come fa lo zucchero, formando sirop che scendono al fondo. Trattato coll'acido solforico concentrato, si adoppia in cloralio ed in acqua, e dà nascimento alla cloranile. Trattando colla potassa caustica 20 grammi d'idrato di cloralio, 20 grammi dell'alcali e 200 grammi di acqua e distillando, si adoppia semplicemente in cloroformio ed in acido formico

$$C^4HCl^3O\ H^2O + KHO = CHCl^3 + CHKO^2 + H^2O$$

Idrato di cloralio — cloroformio — formiato di potassa.

Alcolato di cloralio. — Rennie essendosi proposto di preparare più economicamente l'idrato di cloralio per uso farmaceutico, pensò di modificare alquanto il processo immaginato e descritto da Dumas, ed ottenne un prodotto cristallizzato che egli credette idrato di cloralio puro, ma che Personne dimostrò essere una combinazione di alcole e d'idrato di cloralio atomo per atomo, e perciò avente la formola

$$C^4HCl^3O + C^4H^6O$$

E difatti, mentre nell'idrato di cloralio trovò 83,79 per 100 di cloro, nell'alcolato non riscontrò che 54,87 di cloro. Rennie descrive con seguenti particolari il processo con cui ottenne l'alcolato di cloralio.

Si prende una damigiana d'arenaria della capacità di 50 a 60 litri, quali si possono avere in commercio, e si colloca in bagno di sabbia profondo, posto in un fornello per lo scaldamento. Vi s'introducono da 5 a 6 chil. di peroxido di manganese in pezzi della grossezza di un uovo, e vi si sopraversano 7 chil. di acido cloridrico fumante. Si congiunge la damigiana, col mezzo di un canna di piombo, ad una grande bottiglia di tre gola, contenente 3 chilogr. di acido solforico mondato, la quale è poi unita con altra grande bottiglia a tre gole contenente 10 chil. dello stesso acido, questa si congiunge ad un bicchiere cilindrico tubulato nel basso e pieno di cloruro di calcio ben secco. Il cloro che si svolge dalla damigiana si disidrata successivamente nell'acido solforico e nel cloruro di calcio, ed uscendo così disseccato, passa in ultimo, per via di un canonello di vetro, fino al fondo di una storta tubulata, contenente 500 grammi di alcole purissimo e perfettamente anidro.

La storta è adoprata sopra bacinetta di rame, posta in fornello ed inclinata per modo che i prodotti condensati ricadano di continuo verso l'interno. A meglio assicurare la condensazione dei vapori, si aggiunge al collo della storta un refrigerante di Liebig che finisce in un lungo tubo, il quale mette capo fuori del laboratorio e sotto la cappa di un camino di buon tiratoio.

I soveri delle giunture devono essere luttati accuratamente con lutto grasso ed argilloso, e la damigiana dev'essere scaldata con aumento progressivo di calore, perchè il gas cloro sia mantenuto in corrente continua e rapida.

Colle dosi indicate del peroxido di manganese e dell'acido cloridrico la corrente del cloro può continuare regolarmente per 11 ore consecutive. Ma l'operazione non si può compiere in un giorno. Nel primo giorno si deve mantenere circondata d'acqua fredda la storta che contiene l'alcole, affine di abbassare di continuo la temperatura che tende ad innalzarsi. Nel secondo giorno si seguita l'operazione (rinnovando la carica della damigiana), e se allora la temperatura dell'acqua in cui sta immersa la storta dev'essere ben tiepida, cioè da 50 a 60°. Continuando nel terzo giorno l'operazione, l'acqua dev'essere in continua ebollizione, affinchè il cloro possa seguitare la sua azione sull'alcole.

Per la completa riuscita di questo processo occorrono da 30 a 33 ore di corrente continua di cloro affine di trasformare in cloralio i 500 grammi dell'alcole adoperato. Si conosce che l'operazione è al termine da ciò, che il liquido diventa d'una consistenza oleosa, e che l'interno della storta piglia il giallo verdognolo del cloro libero, perchè questo non è più condensato. Si smonta l'apparecchio, s'introduce nella storta del marmo in fina polvere, per neutralizzare l'acido cloridrico sciolto nel liquido, ed allorchè l'effervescenza non cessata e il liquido schiarito,

si decanta la parte chiara in vasi di bocca larga in cui cristallizza nel raffreddare. Ma così preparato il prodotto cristallizzato rimane imbevuto di una materia liquida, non separabile per dissalamento, perchè volatile come esso, insieme alcoolato di cloralio. Fa d'uopo adunque prendere la massa cristallina e sottoporla ad una gagliarda pressione, affine di estremarne fuori la parte liquida, indi comprimerla tra fogli di carta bibula e ben secca, finchè non produca macchie sulla carta rimanente e sia divenuta fragile. La allora si introduce in una storta munita di allonge e di refrigerante e si procede alla distillazione. Succede talvolta che l'alcoolato di cloralio greggio si raggrisi lentamente e per poco quando in cristalli, in tal caso fa d'uopo sottoporlo senza intermissione alla distillazione, frammandone i prodotti e raccogliendo solo la parte che si solidifica nel raffreddare.

L'alcoolato di cloralio, quand'anche sia puro, manifesta una lieve tendenza a scendere nella distillazione, indi trovo le prime porzioni, quanto le ultime, sogliono restare pastose od anche liquide. Per conseguenza si raccolgono a parte i quattro quinti intermedi, ed anche si raccoglie tutto insieme e si lascia a sè fino a tanto che il tutto diventi solido. Rousin ritrasse dai 500 grammi di cloralio assoluto con mezzo di 100 grammi di alcoolato di cloralio puro. Rousin aggiunge che si possa ricavare anche da una quantità maggiore di prodotto. L'apparecchio descrivendo può servire per varie operazioni, così fino a trasformare tre chili di alcoolato, e si conosce che l'acido solforico si è fatto troppo debole allorquando si vede che il cloruro di calcio del bicchiere refrigerante incomincia a sciogliere. A tal punto si sospende l'operazione e si rinnova l'acido nelle due bottiglie o tre volte.

La materia liquida, derivante dalla operazione della massa cristallina, contiene una certa quantità di alcoolato di cloralio, questo si può estrarre sciogliendola nell'acqua e distillando la soluzione con cautela sul cloruro di calcio secco. L'alcoolato di cloralio puro è in lunghi aghi prismatici, intersecati insieme, bianchissimi, somiglianti a quelli dell'acido acetico monoidrato e solidificato. A temperatura ordinaria spande un lieve odore aggradevole e che somiglia a quello del cloroformio, ha sapore che dapprima sembra dolce e poscia diventa acre. Compresso fortemente tra carta bibula non la macchia, brucia se martellato si rende in polvere secca e friabile. Esposto a una libera ed a temperatura ordinaria evapora a poco a poco per intero e non altera l'umidità in modo sensibile. La temperatura intera di vapore acqueo si riduce in liquido. Si fonde a + 50° Rousin) formando un liquido incolore limpidissimo molto refrangente e più pesante dell'acqua. Bolle tra 115 e 120° Rousin, a 113°,5 (Roscoher, Lebaigue e Jungfleisch).

È compiutamente solubile in piccole quantità di acqua, e meglio a caldo, e la soluzione è neutra e non precipita il nitrato d'argento, trattandola con potassa caustica od anche coi carbonati alcalini (in questo caso a temperatura di 30 a 40°), si scompone immediatamente e svolge l'odore del cloroformio. Si scioglie nell'etere, alcool, cloroformio, solfuro di carbonio, benzina e olii grassi. Quando è fuso ha la densità di 1,2139 se preparato per sintesi, di 1,2266 se preparato col metodo di Rousin.

Furono anche ottenuti il metalato di cloralio che bolle a 96° l'amilato che bolle a 142° e cristallizza, il mercaptide $C_4HCl_3S_2Hg$, che è cristallino.

Metacloralio o cloralio insolubile — È una trasformazione isomerica del cloralio, che si forma spontaneamente allorquando si conserva per lungo tempo il cloralio puro in canovaccio chiuso a lampada, ovvero che si produce pel contatto del cloralio con una proporzione di acqua insufficiente ad idratarlo, ovvero pel contatto dell'ar do solforico. Lo stesso idrato di cloralio greggio quando si lascia nell'acido solforico concentrato si solidifica al termine di alcuni ore in metacloralio. Allorquando tale prodotto risulta dall'azione dell'acido solforico, contiene una piccola quantità di cloralido, da cui deve essere purificato polverizzandolo e lavandolo con acqua e con alcool. Il metacloralio è una polvere bianca, amorfa al tatto, di lieve odore aromatico, sublimabile lentamente all'aria o nel vuoto, è insolubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere. Quando sia perfettamente secco si trasforma in cloralio solubile per opera del calore, a 180° secondo il Roller a 200° secondo il Regnault. Scaldandolo coll'acido solforico, distilla parzialmente in cloralio solubile, mentre una parte notevole è decomposta con formazione di cloralido, di acido cloridrico e di acido solforoso. È trasformato in acido tricloracetico dall'acido nitrico fumante ma non è intaccato da una miscelanza di acido cloridrico e di clorato di potassa. Trattato cogli alcali caustici, fornisce del cloroformio e del formiato alcalino.

Paracloralide $(C_4HCl_3O)^6$ — È un altro isomero del cloralio che fu scoperta da Cloez facendo passare del cloro secco ad embrionata nella spirito di legno puro od acido metilico anidro. Compiuta la saturazione col cloro si distilla continuando la corrente del cloro, si mescola lo stillato con uguale volume di acido solforico, da cui poscia si separa per distillarlo in una corrente di acido carbonico, dopo che fu tenuto per sei quattro ore nell'ossido di piombo.

È un liquido incolore insolubile nell'acqua, di odore pungente, della densità di 1,5765 a 14°. Bolle a 102° ed il suo vapore si scompone al disotto del punto di ebollizione. Cogli alcali si sdoppia in cloroformio ed acido formico. Risulta dalla reazione di 8 atomi di cloro sopra 3 di alcool metilico.

CLORALE (*farm.*) — Il cloralio, sebbene da poco

tempo venisse a far parte delle sostanze medicinali, tuttavolta seppe acquistare tale rinomanza, che si occuparono i medici di tutti i paesi colti ad esaminarne le virtù sull'economia animale, e fu lodatissimo in parecchie infermità del corpo umano. Chi primo immaginò di sperimentarlo, per conoscere se avesse una data efficacia, o questa se conforme a certe idee preconcette, fu il dottore M. O. Liebreich. In appresso molti altri ne ripeterono gli sperimenti, con esito più o meno felice, secondo i casi e la purezza del prodotto.

Liebreich mosse dalla seguente considerazione per tentare l'uso del cloralo. È noto che il cloralo è l'aldeide tricloruata C^2HCl^3O, si crede da diversi che l'aldeide comune, l'alcole e l'acido acetico sostengano nell'organismo un ossidazione compiuta, onde si trasformino in acido carbonico ed acqua, da ciò il pensiero di provare se il cloralo soggiacesse similmente all'opera di una decomposizione, convertendosi intermediamente in cloroformio. Ed di fatto:

$$\underbrace{C^2HCl^3O}_{\text{cloralo}} + O = \underbrace{CHCl^3}_{\text{cloroformio}} + \underbrace{CO^2}_{\text{anidride carbonica}}$$

Per conoscere in qual modo rispondessero i fatti alle congetture, il Liebreich amministrò l'*idrato di cloralo* ad alcuni animali, prima alle ranocchie, e n'ebbe il sonno, poi l'anestesia, con paralisi del cuore allorchè le dosi furono copiose, cioè atte a produrre attossicamento. Apparve adunque manifesto che il cloralo agisce in maniera conforme del cloroformio, come già era stato osservato da Claudio Bernard. In sul principio esercita la sua efficacia sulle cellule gangliionari del cervello, poscia sul midollo spinale, in ultimo sulle cellule gangliionari del cuore. Replicando lo sperimento sui conigli si venne agli effetti medesimi. Portata in appresso l'esperienza sull'uomo, in dosi temperate, si ottenne un sonno placido e profondo, senza quei disturbi successivi i quali sogliono mostrarsi nell'amministrazione della morfina.

Ma il cloralo si converte davvero in cloroformio nell'organismo? Richardson affermò nella *Medical Times and Gazette* del 28 agosto e del 4 settembre (1870) ch'ebbe a ravvisare l'odore del cloroformio nel gas della respirazione e nel sangue dei conigli e dei piccioni anestetizzati col cloralo, altri negarono di avere mai sentito, in casi uguali, l'odore cloroformico, onde principalmente gli sperimentatori francesi non ammisero la trasformazione mentovata, tanto più che loro parve non essere paragonabile l'azione del cloralo con quella del cloroformio.

A risolvere i dubbi, Personne si accinse ad un complesso d'indagini, dalle quali gli risultò che realmente la trasformazione si compie, sebbene non riscontrasse l'odore cloroformico nel respiro e nel sangue degli animali trattati col cloralo. Se, da quanto ebbe a verificare, quel sangue non diede segni di cloroformio all'olfato, ciò avvenne perchè ne mascherava l'odore con quello che gli è proprio. E di fatto, avendo misto del cloralo al sangue di bue, non sentì odore di cloroformio; ma avendo operato su di esso come si fa per lo svelamento del cloroformio nelle ricerche tossicologiche, riuscì manifestamente a conseguire le reazioni che sono speciali di questo, escludendo con altre esperienze di confronto che le accennate reazioni potessero attribuirsi all'idrato di cloralo. La decomposizione poi del cloralo nel sangue in modo da produrre il cloroformio deriva dai sali alcalini ivi esistenti.

Nelle materie tratte dallo stomaco degli animali cui erasi amministrato il cloralo non iscoprì neppure una sola traccia di cloroformio, e nemmeno nell'urina, ove pure non riscontrò il cloralo, le prime non potevano contenere cloroformio, perchè, come riconobbe, il cloralo non si muta in cloroformio se non nei liquidi animali di reazione alcalina, la seconda non ne palesò, perchè, si vede, il cloralo era stato distrutto insieme col cloroformio ingenerato nell'interno dell'organismo.

Ciò premesso, daremo le formole principali con cui il Liebreich credette conveniente di amministrare l'idrato di cloralo.

Sciloppo d'idrato di cloralo.

Idrato di cloralo	gr	10
Acqua distillata	»	10
Sciloppo semplice	»	980

Si scioglie l'idrato di cloralo nell'acqua e si mesce collo sciloppo semplice. Liebreich afferma che questo medicamento ha sapor dolce ed aggradevole, con odore simultaneo di cloralo e di cloroformio, e questo per una lieve decomposizione a cui soggiace l'idrato di cloralo. Altri dicono che per l'odore e il sapore ripugna per lo più agli ammalati.

Soluzione spumosa.

Idrato di cloralo	gr.	2
Mucilagine di gomma arabica	»	15
Acqua stillata	»	15

Si mesce e si prende in una sola volta.

Altra soluzione spumosa.

Idrato di cloralo	gr.	4
Sciloppo di arance	»	15
Acqua stillata	»	15

Si mescola e se ne prende un cucchiaio da tavola prima di addormentarsi.

Pozione sedativa

Idrato di cloralio .	gr	2
Sciroppo d'arancio	»	50
Mucilagine di gomma arabica . . .	»	50
Acqua stillata . . .	»	120

Si mescola e si prende a cucchiaiate, una per ogni ora.

Limousin battezzò questa forma di somministrazione del cloralio, perchè di gusto ributtante, quand'anche in soluzione acquosa ed in sciroppo, e produceva un senso di stringimento fastidioso in gola, si lamentasse per certi ammalati che loro torna intollerabile affatto. Non potendosi ricorrere in forma pillolare, sebbene solido, per la sua facile volatilità, pensò di ridurlo alla forma in cui si suole somministrare il balsamo di copaibe, cioè in quella di perle gelatinose o meglio gommose, in modo che ciascuna perla ne contenga da 20 a 30 centigrammi. Osservò che, chiuso nel cavo di dette perle, vi si conserva a lungo, dacchè la membranella gelatinosa onde sono composte ne impedisce la evaporazione, e con ciò che mandasi l'odore ed il sapore che gli sono propri. Col mezzo di sei perle, ciascuna delle quali conteneva 25 centigrammi d'idrato di cloralio, ottenne il sonno e la calma in un infermo con lesione propriamente, senza che avesse a provare il senso, già menzionato di stringimento nella gola.

CLORALE (IDRATO DI) (*chim. fisiol.*). — Le esperienze ed osservazioni di Liebreich, di Laborde e di altri fecero palese come l'idrato di cloralio, somministrato agli animali ed al uomo in dose alquanto elevata, recht degli effetti gravi, pernicosi alla vita, ne bastano, per esempio, 2 gr. perchè un coniglio ne abbia la morte (Liebreich), con 75 centigrammi ad 1 gr. 5, introdotto per iniezione sotto la pelle di porcellino d'India, ed anche nello stomaco di conigli, di cani e di porcellini d'India, Laborde vide manifestarsi fenomeni d'avvelenamento, più o meno forti, a seconda della dose somministrata. Sperimentò tuttavia sopra di sè nelle quantità progressive di 1 gr., 1 gr. 5, 2 grammi per giorno, ne risentì, particolarmente nel secondo e terzo giorno, un senso doloroso nel cavo dell'epigastrio, con colichi viscerali, stato di nausea e di lipotimia, e sudori profusi.

A contravvelenare dell'idrato di cloralio Liebreich trovò il nitrato di stricnina, in dose di 1 ½ milligrammi, come ebbe a conoscere dalle prove eseguite su conigli, e similmente si accertò che l'idrato di cloralio è antidoto per combattere gli effetti del nitrato di stricnina, purchè somministrato senza lungo intervallo di tempo.

Per scoprire il cloralio nei visceri degli animali avvelenati con esso, Personne si valse del processo con cui si cerca il cloroformio in casi somiglianti, volgendo le sue indagini particolarmente sul sangue, poichè l'idrato di cloralio si adoppia appunto per influenza dei sali di reazione alcalina in cui lei si abbatte, riscrivendosi in cloroformio ed in acido formico (vedi Cloroformio, *chim. tox.*).

CLORALE BENZITICO (*chim. gen.*). — Nome che fu dato da Hasse ad un liquido di odore pungente e vescicatorio ottenuto per l'azione del cloro secco sull'acetone. Ha un peso specifico di 1,33 e bolle a 71° ma non senza decomposizione. Trattandolo con un alcali si ricava si ottiene un altro composto clorato ed un sale di un acido che fu detto *acido benzitico*. Credesi che il cloralio benzitico non sia che una mescolanza di acetone monoclorato con acetone bicloruro.

CLORALE PROPIONICO, $C^6Cl^5O^2H$ (*chim. gen.*). — È detto anche *idrato di pentacloropropionale*. Fu ricavato da Stardeler tra i prodotti della distillazione dell'amido con acido *cloridrico* e perossido di manganese. Si satura il liquido acido, derivante dalla distillazione, con carbonato di calce o di soda. Si rettifica sopra una piccola quantità di cloruro di calcio, raccogliendo le prime porzioni che si agitano con acqua glicerata. Si decanta la soluzione acquosa saturata a freddo e poi si scalda, e il cloralio propionico si separa in goccie pesanti con colore giallicciu. Quando si stempera con poc'acqua e si tiene a temperatura di 0°, cristallizza in tavole scolorate e romboidi, che si spremono fra carta bibula per separarne una materia oleosa che vi sta frammista. La composizione di questo idrato corrisponde alla formula $C^6Cl^5O^2H + 4H^2O$.

CLORALOIDE (*chim. gen.*). — Corpo cristallino, volatile risultante dall'azione del cloro sopra il carbon dell'olio. Fu ad analisi da 50,96 a 50,37 di carbonio, da 23,47, a 23,98 di cloro. Robiquet ne dedusse la formula non bene accertata, $C^{10}Cl^{10}O^2$.

CLORASTROLITE (*chim. min.*). — La composizione di questo minerale si avvicina a quella di un epidoto idratato, come ha fatto rimarcare il Rammelsberg. Fu analizzato dal Whitney con seguenti risultati:

Silice	36,93
Allumina	25,49
Ossido di ferro	6,46
Calce	19,90
Soda	3,70
Potassa	0,40
Acqua	7,22
	100,18

Il minerale è monoclino, con struttura finamente fibroso-radiata. Durezza = 5,5 . 6, peso specifico = 3,18. Color verde smeraldino e con tendenza al gallegiamento sulle superficie convesse e lucenti. Svolge acqua nel tubo chiuso e diventa nero. Fonde facilmente al cannello, rigonfiandosi in vetro ver-

dentro bollente. È solubile nell'acido cloridrico, sciogliendosene fucsina di salice amarla. Riceve un bel polimorfo. Si trova sulla spiaggia dell'isola Beale al Lago Superiore, in piccole masse stiendate.

CLORATI ($ClMeO^3$ (chlorates)). — Si preparano saturando le basi coll'acido clorico, al quale effetto si suole far uso dell'idrato e del carbonato di bario, valendosi poi del clorato barytico per ottenere con doppia decomposizione gli altri clorati dai solfati delle basi nelle quali si vuole trasportare l'acido clorico.

I clorati alcalini si sogliono preparare facendo bollire le soluzioni degli ipocloriti, ovvero facendo passare del gas cloro in una soluzione di un alcali caustico o carbonato e bollendo successivamente il liquido. Con questo metodo poglia nascimento ad un tempo un clorato ed un cloruro, i quali poi sono separati col mezzo della cristallizzazione, dacchè i clorati sogliono essere meno solubili.

Tutti i clorati sono solubili nell'acqua, tantochè non danno precipitato nei sali dei metalli pesanti, si dimostrano neutri ai reattivi e possono cristallizzare. Per azione del calore i clorati alcalini e terroso-alcalini si scompongono in ossigeno e cloruro metallico, con formazione contemporanea di perclorato, il quale spingendo più in alto la temperatura si risolve in cloruro ed ossigeno. Gli altri clorati, ad esempio quello di magnesio, si scompongono in ossigeno, cloro ed un residuo fisso di ossido di metallo.

L'acido li decompone quando siano uniti coll'acqua e concorrendovi il calore. Se si aggiunge una buona quantità di acido solforico, la reazione succede con maggiore facilità. In complesso si forma dell'idrato, e si svolge del cloro.

Quando si trattano i clorati coll'acido solforico concentrato svolgono dell'acido ipoclorico, coll'acido nitrico formano nitrato perclorato, cloro ed ossigeno; coll'acido cloridrico svolgono una mescolanza di cloro e di acido ipoclorico.

Sono esplodenti gagliardi, tantochè formando una mescolanza di un clorato e di solfo, o di un clorato e solfuro d'antimonio, o zucchero, od amido, od altro corpo facilmente combustibile, se ne hanno composizioni che si infiammano e scoppiano colla percussione e col calore. Gettandone sui carboni deflagrano come il nitro. Scaldati in campanella di vetro svolgono ossigeno, il quale talvolta è misto con cloro, e lasciano un residuo il quale, sciolto nell'acqua e saggiato con nitrato d'argento, fornisce un precipitato di cloruro d'argento. Nel trattarli coll'acido solforico concentrato svolgono un gas di color giallo di odore forte ed irritante, e con iscoppio quando si scaldi, ma talvolta anche spontaneamente. Non decolorano le sostanze organiche qualora non sia stato loro aggiunto un acido minerale, come sarebbe il solforico.

Per fare l'analisi, qualcuno di essi può essere calcinato fino a totale decomposizione in ossigeno e cloruro, la perdita del peso corrispondendo a quella dell'ossigeno sviluppato, dà modo di ristabilire la relazione fra i tre elementi di cui sono costituiti. Con questo processo si eseguisce l'analisi dei clorati alcalini e di quelli di piombo e di argento. Ma in modo più generale si può valere del metodo insegnato da Bunsen, il quale consiste nello acidificare un dato peso di clorato con acido cloridrico in eccedenza, e raccogliere il cloro sprigionatosi in una soluzione di ioduro di potassio. Si determina la quantità dell'iodio fatto libero, e conosciutone il peso, questo si moltiplica per 0.0991, con che si ha il peso dell'acido clorico decomposto.

Qualora poi si trattasse di una mescolanza di un clorato e di un cloruro, si dovrebbe trattare con nitrato d'argento; il solo cloro del cloruro è precipitato in istato di cloruro d'argento. Si raccoglie su filtro il precipitato, si secca e si pesa; mentre nel liquido filtrato si fa passare una corrente di idrogeno solforato finchè tutto l'argento rimasto in soluzione ne sia separato in istato di solfuro. Si filtra di nuovo, si svapora il liquido a secco, e si calcina il residuo per decomporre il clorato che non soggiacque ad alterazione durante le operazioni descritte.

Si rimescola nell'acqua il residuo della calcinazione e vi si versa del nitrato d'argento, se ne ha un nuovo precipitato di cloruro d'argento, dal cui peso si desumerà quello del cloro che apparteneva al clorato.

Se poi i clorati sono misti coi nitrati, se allora fa d'uopo che si proceda con quantità separate; poscia determinare da una parte il cloro dell'acido clorico, dall'altra l'acido nitrico del nitrato. Ma si può anche calcinare una certa porzione del misto con nero fumo, con che il nitrato si trasforma in carbonato (qualora si tratti di sali alcalini) ed il clorato è ridotto in cloruro. Lavorando la materia, da un lato col processo alcalimetrico si determinerà la proporzione dell'alcali con cui era combinato l'acido nitrico, mentre da un altro lato, od anche nello stesso liquido già neutralizzato col mezzo del nitrato d'argento, si determinerà la proporzione del cloro appartenente al clorato decomposto.

Bestin trovò un mezzo facile e sicuro per la ricerca e determinazione dei clorati, quando si abbiano in piccole quantità, siano sciolti in un liquido, o no. Comincia dal prendere il corpo da esaminare, e qualora fosse solido, lo scioglie in acqua e ne versa una certa quantità in bicchiere conico, riempiendolo ad un terzo della capacità, e v'immerge una lastrina di zinco pure e aggiunge un poco di acido solforico puro. Restano da 10 a 5 minuti perchè l'idrogeno nascente trasformi il clorato in cloruro, per cui si fa precipitabile dal nitrato d'argento. Se il clorato fosse misto con cloruro, si precipita questo col ni-

trato d'argento, si filtra, indi si prende in bicchiere nel cui fondo sia un pezzetto di zinco coperto con acido solforico concentrato, gli si aggiunge un poco d'acqua, si mesce rapidamente, e cautamente si versa il liquido da esplorare. Se vi era clorato si converte in cloruro, e l'eccedenza del nitrato d'argento formisce un precipitato di cloruro. Senza usare le cautele occorrenti, si avrebbe argento ridotto dallo zinco, onde fa d'uopo che la soluzione contenente il clorato sia galleggiante sull'acido solforico e non gli si mesca. Si può usare il mezzo indicato anche per la determinazione quantitativa, ma in questo caso, dopo separato il cloruro (se ve ne ha) dal clorato, si toglie l'eccesso dell'argento col mezzo dell'acido solfidrico, si filtra, e si attiva la reazione dello zinco aggiungendo l'acido solforico a poco a poco. Stolling propose di trattare alcalino con potassa il clorato, aggiungere un sale ferroso, bollire e filtrare. Il clorato è ridotto in cloruro, e si dosa il cloro con soluzione titolata di nitrato di argento.

CLORATI PER (, $ClHO^4$ *chim. gen.*). — I perclorati sono sali che derivano dall'acido perclorico e si formano in generale, o per la reazione dell'acido perclorico sui metalli, ossidi, solfuri o carbonati, ovvero per doppia decomposizione fra il perclorato di barita e i solfati dei metalli con cui si vuol combinare l'acido perclorico. Pigliano anche nascimento dalla decomposizione al calore dei clorati alcalini e più comunemente del clorato di potassa, il quale allorquando si fa fondere entro una storta, da solo, per rivolgerne dell'ossigeno, ad un certo punto della sua decomposizione si converte in una massa pastosa, la quale consta di perclorato e di cloruro di potassio.

Per preparare i varii perclorati Groth fa bollire il perclorato di potassa con acido idrofluosilicico, filtra, neutralizza col carbonato di barita, evapora a secco e ripiglia con alcole. Nel liquido è sciolto il perclorato di barite con un poco di cloruro, che si precipita con perclorato d'argento, preparato con solfato d'argento e il perclorato di barite contenente ancora del cloruro di bario. Dal perclorato di barite e dai solfati solubili e neutri, per doppia decomposizione, si passa a preparare i diversi perclorati.

I perclorati sono comunemente incolori, cristallizzabili, solubilissimi nell'acqua e talvolta perfino deliquescenti, fatta eccezione del perclorato di potassa il quale non è molto solubile principalmente a freddo. Sono pure solubili nell'alcole, meno il perclorato di potassa. Esponendoli al calore si decompongono in ossigeno ed in cloruro, se non che oppongono maggior resistenza che non fanno i clorati corrispondenti.

Gettati sul carbone deflagrano come fanno i clorati. Posseggono proprietà esplodenti e differiscono in ciò dai clorati, che, trattandoli coll'acido solforico concentrato, non si colorano di giallo, perchè l'acido perclorico non si decompone.

Sono isomorfi coi periodati e coi permanganati, ma con certe condizioni particolari di forma.

Per analizzarli si calcinano a temperatura sufficientemente elevata, affinchè tutto il loro ossigeno rimanga sprigionato, il residuo di cloruro fa conoscere in quali rapporti sono contenuti i tre elementi da cui sono costituiti.

CLORATI (FABBRICAZIONE ED USI DEI) (*chim. tecn.*) — Tra i diversi sali che l'acido clorico forma colle basi, il clorato di potassa acquistò importanza sufficiente per divenire soggetto di fabbricazione industriale tanto che al presente, anche pel bisogno dei laboratorii di chimica si trae dal commercio, salvo a purificarlo opportunamente, essendo difficile che si abbia della purezza necessaria per le operazioni, e solendo anche essere falsificato a bella posta. Quali siano le sostanze con cui si usa di sofisticarlo e come si scoprono, è detto in CLORATI (*form.*).

Fabbricazione del clorato di potassa.

Quando si fa passare una corrente di gas cloro fino a saturazione in una lascivia di potassa caustica, indi si scalda a bollitura per qualche tempo, il liquido contiene una mescolanza di cloruro di potassio e di clorato di potassa, nella bollitura la soluzione si fa concentrata, e nel raffreddamento depone il clorato, come meno solubile del cloruro, in polvere bianca e cristallina. Si purifica ricristallizzandolo, lavandolo e facendolo ricristallizzare. Il buon successo della operazione dipende dal grado di concentrazione della lascivia, quando è formata di 1 p. di potassa e 3 di acqua, il prodotto risulta di 1 equiv. di clorato e 3 di cloruro, mentre, qualora la proporzione dell'acqua sia maggiore o minore della determinata, il clorato si riscontra in quantità minore, ed in maggiore il cloruro. È da avvertire che il liquido si colora di rosso per cagione del permanganato di potassa che vi si forma in tenue dose, in conseguenza delle particelle di manganese che vi sono trasportate meccanicamente dall'afflusso del cloro.

Si riesce ad eguale risultamento valendosi del carbonato di potassa in cambio dell'alcali caustico, ed anche in questo caso i due sali prodotti sono separati per effetto della loro diversa solubilità.

Romer pensò di sostituire il carbonato di potassa in forma solida al liquido, disponendolo stratificato sopra piani inclinati od una specie di cassette d'orlo basso, entro camera in cui è introdotto il gas cloro, come si fa nella fabbricazione del cloruro di calce.

Qualora poi il carbonato di potassa sia commisto

con idrato di calce, l'assorbimento del cloro succede più rapido, e se ne ha del carbonato di calce, del cloruro di potassio e del clorato di potassa.

Si può anche prendere del cloruro di calce decolorante, ridurlo in poltiglia con acqua, sottoporlo a bollitura, ed evaporare a secco in modo da averne un misto di cloruro di calcio e clorato di calce, malamente che si conosce dall'avere perduto affatto il potere scolorante. Si ripiglia con acqua il residuo, si mesce con cloruro di potassio o solfato di potassa, onde si formano cloruro di calcio, avvero solfato di calce, e clorato di potassa. Nel primo caso, essendo il cloruro di calcio molto solubile, il clorato di potassa si ottiene per cristallizzazione, nel caso secondo, si filtra il liquido per separare il solfato di calce, che è pochissimo solubile, e si concentra il liquido per avere cristallizzato il clorato.

Ma il processo più usuale consiste nel mescere 4 p. di cloruro di potassio, 2 p. di calce spenta con acqua e 10 p. di acqua, in modo da averne una poltiglia liquida o fatta, che si versa in una specie di tino o cilindro di piombo, della capacità di due metri cubi all'incirca; entro cui si fa muovere un agitatore di ghisa foderato di sottile lamina di piombo, producendovi lo scaldamento necessario con un serpentino che si svolge nel tino, ed in cui circola del vapore. Allorchè si abbia versata la mescolanza liquida, si fa scaldare fino a 60° col mezzo del vapore, poi vi si fa giungere, per via di tubi e condotti di piombo, un afflusso di cloro, che può essere rapido, e la cui quantità può essere calcolata preventivamente, desumendola dalle proporzioni del cloruro di potassio posto in opera. La reazione che succede svolge tanto calore da far crescere la temperatura fino a 100°, e nel liquido si vanno formando del cloruro di calcio e del clorato di potassa.

Compiuta che sia la reazione, cioè quando il cloro non è più assorbito, si lascia il liquido in quiete, ed allorchè sia deposta la maggior parte delle materie indisciolte, si filtra per istamigna di tela, poi si mette a svaporare in caldaie di piombo con doppio fondo, e l'esterno fatto di ghisa, ed un intrapezio dall'uno all'altro, in cui possa circolare vapore d'acqua bollente, e concentrasi sollecitamente il liquido. Allorchè sia ridotto al grado di concentrazione occorrente, si lascia raffreddare, con che depone cristallizzato il clorato di potassa, mentre il cloruro di calcio rimane nell'acqua madre.

I cristalli sono raccolti e messi a sgocciolare in casse di legno, lavati lievemente, ridisciolti in poca acqua, ricristallizzati, e poscia trasportati dentro cesti in istufa, scaldata blandamente e regolarmente.

Col processo ora descritto da 154 di cloruro di potassio si ritraggono 200 p. di clorato di potassa, mentre col metodo della saturazione diretta da 115 di potassa caustica non se ne ottengono che 30 parti. Nell'acqua madre che non fornisce più cristalli si contiene quasi solo cloruro di calcio, e può essere precipitato con solfato di potassa o carbonato di soda. Nel primo caso se ne ha del solfato di calce in finissima polvere e che si può adoperare nella fabbricazione della carta, e del cloruro di potassio, il quale rimane nel liquido, e che si pone in opera per nuovo clorato di potassa; nel secondo caso, ne precipita del carbonato di calce, pure in finissima polvere, che si usa dai profumieri. Nelle officine inglesi si trovò più utile di prepararne il carbonato di calce che non il solfato.

Quando si usarono le cautele occorrenti nella fabbricazione, il clorato di potassa riesce quasi puro, ed appena dà intorbidamento col nitrato di argento e col cloruro di bario, segni che pochissimo contiene di cloruro e di solfato.

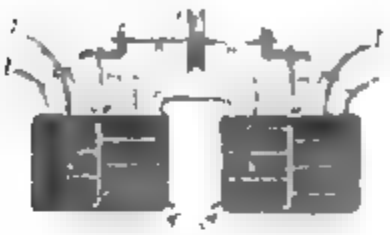
Lunge descrisse l'apparecchio col quale si fabbrica il clorato di potassa nelle migliori officine inglesi, e ne diede la figura, che reputiamo conveniente di qui riprodurre. Il gas cloro è fatto sviluppare da una delle disposizioni comuni, che sono descritte in quest'Opera nell'articolo CLORURI SCOLORANTI, è condotto senza uopo di pressione ad estinguersi nel misto di calce, acqua e cloruro di potassio, facendolo passare per un sistema di due vasi cilindrici, i quali fanno ufficio di chiavi alternanti.

L'apparecchio di passaggio è rappresentato dalla fig. 59. Il tubo conduttore del gas cloro si vede in *x*, è fatto di piombo e si dirama in due bracci *a* e *b*, ciascuno dei quali si introduce e scende quasi a toccare il fondo di uno dei due vasi cilindrici I ed II, fatti di piombo, e dell'altezza di 32 centimetri, che si possono empire di acqua col mezzo degli imbuti *e* ed *a*, e vuotare togliendo i tappi sottoposti *h* e *g*. Con questo modo di apparecchio si può alternamente spingere fuori il gas ora pel condotto *d*, ora pel condotto *c*, secondo l'occorrenza. E di fatto, se l'acqua è nel vaso I tanto alta da chiudere lo sbocco del braccio del tubo *b*, e fa tolta in totale o quasi dal vaso II, estraendola per *h*; il gas, trovando ostacolo nella chiusura di *b*, uscirà per *a*, e dal cilindro II scaturirà pel condotto *c*. Se poi si voglia che esca per *d*, si toglierà l'acqua da I, si empirà fino ad un dato punto II, e così procedendo, il cloro sarà costretto di spingersi per *d*.

Figura 59

L'apparecchio di reazione, dove cioè il cloro è assorbito per la formazione del clorato di potassa, è rappresentato dalla figura 60. A B sono due recipienti cilindrici di grossa lastra di piombo, del diametro di 75 ad 80 centimetri e dell'altezza di 60 cent., le cui diverse parti sono: c e d tubi

Figura 60



conduttori del cloro, i quali corrispondono con due tubi c e d dell'apparecchio di passaggio (fig. 59), i tubo di comunicazione pel gas tra A e B, h e h canali di sfogo, con valvole idrauliche, che non appaiono nella figura, d'onde i gas non assorbiti passano in un camino a dissiparsi. f ed f' tubi conduttori del vapore di acqua bollente, per lo scaldamento, m ed m agitatori di ferro coperti di piombo, posti in movimento dall'albero n n, e puleggia fissa nel centro dell'albero, dalla quale parte una corda senza fine, che passa per altra puleggia, ed è fatta girare con manovella da un ragazzo.

Per intendere come proceda l'operazione, si supponga che il gas arrivi per via del condotto c entro B. La porzione del gas che non rimane assorbita si avvia pel tubo comunicante i verso di A, dove gorgoglia in un latte di calce, ricevuto ed in piena forza di assorbimento, tanto che nulla o quasi nulla sfugge pel camino. Frattanto il vapore caldo che si introduce per f ed f' non giova ad altro che a favorire la reazione. Quando il latte di calce del recipiente B è saturo, si cava dal di sotto, aprendo la chiave g, e si rinnova la carica, mentre si dispone l'ingresso del cloro in maniera che primamente vada ad estinguersi nel latte di calce, mezzo saturo, di A, e di là passi in B, e per ultimo sfogo da h nel camino. Ogni cosa procede con tale regolarità, e la fissazione del cloro riesce tanto perfetta che non se ne spande nell'ambiente, neppure tanto poco che basti per farsi sentire dall'olfato.

Nel Lancashire, Longe esaminò un'altra fabbrica di clorato di potassa, con apparecchi assai più grandiosi, ed ove i tini o cilindri erano di ghisa, dell'altezza di 2 metri e 75 centimetri, e di ugual diametro. Il cloro non ha che un'azione lievissima sulla ghisa, perchè i tini sono tenuti sempre pieni, e perchè il latte di calce, stando in moto continuo, lo assorbe tosto e lo estingue. Un tino della detta capacità può essere saturato nello spazio di tre giorni, e produrre in allora da 1700 a 1800 chilogrammi di clorato di potassa.

Il latte di calce si prepara in modo che possegga la densità o peso specifico di 1,040; dopo la saturazione col cloro, il liquido risultante acquista il peso specifico di 1,140. Ha color rosso ed è quasi limpido, il colore gli deriva dal manganese o che era contenuto dalla calce, o che fu trasportato meccanicamente dal gas cloro. Si versa il liquido in vasi profondi e si lascia a sè, fino a tanto che abbia ben deposto, si decanta e caldaia di evaporazione, si lava la posatura, agitandola con acqua, senza gittarla via, perchè si vuole trattenerla entro una storta e sopraffonderví dell'acido cloridrico, affine di ottenere quel tanto di cloro che può sviluppare, il quale condotto entro camera nel clorato di calce decolorante, fornisce un prodotto di poca forza, ma di bastevole qualità per essere adoperato a formare latte di calce da usare nella operazione susseguente.

Nel liquido così preparato si contiene del cloruro di calcio e del clorato di calce, e questo si deve trasformare in clorato di potassa. A tale scopo, mentre svapora, e quando raggiunge la densità di 1,180, gli si aggiunge il necessario di cloruro di potassio, tanto cioè che basti alla piena trasposizione dell'acido clorico da la calce sulla potassa. Raramente si fanno de' saggi analitici, ma si procede secondo la pratica, dosando il cloruro di potassio secondo la densità della soluzione calcare. Non importa che il cloruro di potassio sia puro, perchè, quand'anche contenga del cloruro di sodio, la soda rimane nelle acque madri, tuttavolta, più se ha puro, tanto meglio riescono i risultati.

Fatta la detta aggiunta, si continua a bollire il liquido fino alla densità di 1,280, in allora si mette a cristallizzare. Le acque madri si riconcentrano a 1,350 e si ripongono a cristallizzare, talvolta si passa ad una nuova concentrazione e ad una terza cristallizzazione quando non si ottenne tutta la quantità voluta del sale commerciabile. Il clorato di prima cristallizzazione dev'essere ridisciolto e ricristallizzato una volta, quello ricavato dalle acque madri ha d'uopo di più depurazioni successive. Si comincia dallo sciogliarlo nell'acqua bollente, e col vapore, ad avere una soluzione del peso specifico di 1,160; ciò si opera, per la prima ricristallizzazione, in vasi di ghisa o, meglio, di piombo a molta base, per le seguenti in vasi di piombo o di arenaria. Per agevolare la formazione dei cristalli, si immergono nei cristallizzatori sbarre o canne di piombo, e desiderandoli regolari, si ritarda il raffreddamento, specialmente nella stagione fredda, circondando i recipienti con materie mal conduttrici del calore, ovvero manto-

mendali tepidi per 24 ore con un affusione di vapore tra un doppio fondo.

Un mezzo speciale per ricavare ad una bella cristallizzazione fu insegnato a Lunge da un fabbricante inglese, mezzo ignorato nel più delle officine. Consiste nell'aggiungere alla soluzione, che si fece del clorato da ricristallizzare, una certa quantità di carbonato di soda, osservando le proporzioni di 10 libbre inglesi (4 chil., 535) del sale di soda per 400 gallons (1817 litri, 3%) della soluzione, che è quanto a dire 2 chil. e ½ di cristalli di soda per 1000 litri della soluzione. La soda precipita la calce in istato di carbonato e con essa altre impurezze, il liquido si schiara e molta più contiene che lascia impolverato alla cristallizzazione.

Raccolti i cristalli puri, si pongono a sgocciolare sopra imbuti foderati di piombo, si lavano con un poco d'acqua fredda e si mettono a seccare. In una fabbrica, Lunge notò che la stufa era tenuta tra i 65° e 70° c., e che il sale era stratificato su lastre d'ardesia. In altre la dessiccazione si operava entro cassette di lastre di piombo, armate di traverse di legno per fortezza, e con orlo all'intorno di una data altezza, posta del clorato fino all'orlo, e con tale disposizione da spingervi dentro una corrente di vapore ben caldo, senza timore di decomposizione. Secco che sia, si lascia raffreddare e si imballa.

Talvolta il commercio fa domanda del clorato in forma fornosa. Per renderlo in parti minute, si comincia dal passarlo per vaglio, affine di separarne i cristalli più grossi, indi si macina il più tritto fra cilindri spalmati con una speciale composizione. Ciò non di meno, e per queste precauzioni si osservino, accade di tempo in tempo che succedono scoppi gravissimi, con pericolo e morte degli operatori.

Si potrebbe, come consiglia il Lunge, evitare il danno inconveniente procurando che il clorato si depongo in cristalli minuti, od in polvere cristallina, come si costuma pel nitro.

Stando ai dati forniti da un fabbricante degno di fede, per ogni quintale di clorato di potassa si consumano 6 quintali e ½ di manganese, del titolo di 60 per 100.

Il clorato di potassa si adopera in più casi: 1° per comporre una polvere di grande forza esplosiva, che fu anche detta *polvere fulminante*, ma quasi dimessa, per la soverchia rapidità con che producea lo scoppio, 2° per formare una pasta da fiammiferi, come si può vedere in AGGIUNTIVOCE (vol. I, pag. 13), 3° per la composizione esplosiva, insieme col fulminato di mercurio, che si introduce ne' cappelletti ed in altri ordigni delle armi da fuoco, ad infiammare la carica e spingere fuori il proiettile, 4° per la composizione di certi fuochi artificiali, come nel cremisi, nel porpora e nel verde, in cui tramandano luce vivacissima; 5° in certi processi di tintoria, in impieghi nei colori detti a *vapore*, per accrescerne la vivacità, come agente di ossidazione.

Per analizzare il clorato di potassa del commercio, Sestini si valse del processo già descritto a pag. 551, ma procede come siamo per dire.

Sapendosi come 122,6 di clorato di potassa corrispondono a 36,5 di acido cloridrico, e così equivalgono 170,0 di nitrato d'argento, Sestini compose un liquido d'assaggio con

Nitrato d'argento cristallizzato	gr.	1,387
Acqua pura	»	1000,000

In altra parte si pesa 1 decigr. del clorato di potassa da analizzare, da cui siano state in precedenza escluse con cristalli le basi alcalino-terrose, le metalliche e la soda, e lo sottopone all'azione riduttrice dell'idrogeno nascente. Dopo mezz'ora si toglie la zinco per mezzo di un filo di platino con cui era attaccato, si lava, si aggiunge il lavacro al liquido in esperimento, e si precipita l'acido solforico con nitrato di baryta, e la zinco avuta con carbonato di soda. Si filtra, si lava il filtro con acqua calda, e si evaporano insieme liquido e lavacri. Si versa il liquido concentrato in tempo vino, si macchia con acido nitrico, e poscia vi si versa la soluzione di nitrato di argento, valendosi di burretta graduata, finchè si formi precipitato o, meglio, intorbidamento. Se per la completa precipitazione occorrono 100 centi. cubi della soluzione argentica, il clorato era puro; se avanzano da 7, 8, 10 e più della soluzione suddetta, è segno che il clorato conteneva da 7, 8, 10 e più di sostanze estranee.

Il clorato, prima di essere sottoposto alla prova, deve essere stato esplorato se non contenga cloruri, nè in caso affermativo eliminarli, come le dette a pag. 551. Siccome poi torna difficilissimo che si scorgano le ultime porzioni del clorato d'argento che precipitano, e così potrebbe arrecare un errore di 4 a 5 divisioni della burretta, perciò il Sestini applicò la pratica di mescere alla soluzione da esaminare (dopo averla neutralizzata con potassa) due o tre goccie di arseniato di soda diacido, quando il nitrato d'argento finisce di reagire coll'acido cloridrico della soluzione, comincia a precipitare anche l'arseniato in rosso di mattone, ed il colorimento dà indizio che non si deve seguitare più innanzi.

Fabbricazione del clorato di baryta.

Da non molto tempo gli industriali si volsero a fabbricare in grande questo clorato, pel consumo crescente che se ne fa nella composizione dei fuochi artificiali. Si produce dal carbonato di baryta, stemperato, in forma di latte denso, nell'acqua. Vi si fa gorgogliare il cloro, a temperatura di circa

100° c., finchè tutta la barita sia convertita in una mescolanza di cloruro e di clorato.

CLORATI (*farm.*) — Due sono i clorati che si usano specialmente in medicina, il *clorato di potassa* e il *clorato di soda*.

Il *clorato di potassa* viene dal commercio, poichè non tornerebbe conto che si preparasse nei piccoli laboratori come quelli delle farmacie. Ma importa che, ricevendosi, sia esaminato per riconoscere se puro od impuro, e che si purifichi nel secondo caso. Comunemente fu falsificato colla moca bianca, con uno dei *cloruri di potassio, sodio e calcio*, coll'*acido borico* e col *nitro*.

Per scoprire la moca non si ha che a disciogliarla nell'acqua, in cui la moca è insolubile perfettamente. Si riconosce osservandolo ad occhio nudo o con lente, se ne può determinare la natura, rammemorando che è un silicato.

Quando contiene *cloruro di calcio* è umido, ed immediatamente stando all'aria. Si tratta con poc'acqua, e meglio con un misto di acqua e di alcole, il cloruro di calcio è solubilissimo e il clorato di potassa si scioglie pochissimo. Coll'ossalato di ammoniaca si scopre la calce nella soluzione, e col nitrato di argento ammoniacale si svela il cloro.

Se si dubita che contenga *cloruro di potassio*, si tratta con acqua diacciata ed in ricerca minore, il clorato si scioglie, e quasi nulla il cloruro. Alcune goccie della soluzione, poste a evaporare separatamente in vetrino da orologio, lasciano cristalli di forma perfettamente cubica se vi ha del cloruro, altra parte del liquido precipita col nitrato d'argento acido, una terza parte fornisce precipitato cristallino con acido tartarico, e dà un precipitato granuloso e giallicco col bicloruro di platino.

Per scoprire il *cloruro di sodio* si tratta il clorato con alcole comune, si filtra, si evapora e, poichè vi sia, se ne hanno cristalli cubici, che ridisciolti in acqua non danno precipitato col bicloruro di platino nè coll'acido tartarico, ma ne formano uno bianco col metantimoniato di potassa.

L'*acido borico*, qualora vi fosse, è svelato dall'alcole con cui si fa digerire il clorato, poichè infiammandosi arde di fiamma colorata di verde. Inoltre, evaporando l'alcole formasi l'acido borico, discernibile per le sue proprietà.

Nel caso che fosse stato falsificato col *nitro*, si dovrà calcinare il clorato entro crogiuolino di porcellana, si tiene coperto il crogiuolo finchè continua lo sviluppo dell'ossigeno, al calore rosso bruno, indi si toglie il coperchio e si scalda più forte, cessando qualora si abbia fusione tranquilla. Si lascia raffreddare, si scioglie nell'acqua, gli si aggiunge dell'acido solforico concentrato, un poco di tintura di ramo ed un cristallino di solfato ferroso. Posto che vi fosse del nitro, il liquido acido si tinge di bruno. Si può anche far bollire il clorato con alcole di 70 centesimali, porre a raffreddare e lasciare in quiete per 48 ore, filtrare l'alcole, metterlo a evaporare, e riconoscere i cristalli del nitro che avrà disciolto.

Il clorato di potassa fu proposto come sostanza atta a fornire l'ossigeno in quelle infermità in cui si ne suppone la deficienza. Da prima fu usato da Odier nell'isterica semplice con ingorghi epatici; poscia fu consigliato contro le ecchimosi, le contusioni violente, nella nevralgia facciale, nelle afte, nelle malattie del legato nella vescica, nelle malattie, nel croup dei fanciulli, nel cancro della bocca e nelle infiammazioni delle gengive, fu pure lodato nelle ulceri di indole cattiva. Dietz lo usò con utile nella cancrena, nel panereccio superficiale e nella difteria cutanea. Fu trovato buon correttivo del fiato fetido, e rimedio nella varicoide, preso in pozione. Nella gengivite mercuriale riuscì tanto efficace, che, somministrandolo insieme coi medicamenti a base di mercurio, impedisce gli accidenti idrargirici.

Cercandolo negli umori, dopo averlo somministrato, cinque minuti dopo l'ingestione fu riscontrato nella scialiva, e dieci minuti dopo nell'urina, senza che poi si trovasse nel sudore, nel sangue e nel latte. A termine di mezz'ora la sua eliminazione tocca il punto massimo, ed è compiuta o non può discernibile dopo 15 a 48 ore al più.

Clorato di soda. — Per uso farmaceutico si può preparare comodamente, decomponendo una soluzione di 612 p. di bitartrato di soda in 5000 p. di acqua, con 680 p. di clorato di potassa. Si depone bitartrato di potassa, si decanta il liquido chiaro sopranatante, che si concentra fino a cristallizzazione.

È preferito da alcuni pratici al suo corrispondente di potassa, nelle angine, nel trattamento locale del cancrena e delle ulceri fagedeniche, e, come gargarismo, nelle gengivite croniche.

Formole di alcuni medicamenti col clorato di potassa. — Daremo qui le principali.

Pozione di clorato di potassa

Acqua gommata	gr.	60
Sciroppo di limoni	»	40
Clorato di potassa	»	2

Contro la febbre tifoide, e da prendere a cucchiai nello spazio di un giorno. Si può accrescere la dose fino a 6 gr. e non oltre. Contemporaneamente sull'addome si applicano compresse imbevute di un liquido fatto con 1000 gr. di acqua, 32 di clorato; 10 di acido cloridrico.

Tavolette col clorato di potassa

Donhan compose le seguenti tavolette, che denomina *pastiglie col sale di Berthollet*, adoperando zucchero in polvere p. 800, clorato di potassa 200; acqua aromatica e gomma adragante in quantità mi-

ficiente per impastare le tavolette devono essere del peso di 20 gr. cadauna.

Se ne prende da 10 a 20 al giorno nella stomatite mercuriale, amigdalite, affezioni difteriche, ulceri scorbutiche, ecc.

Pozione contro la cancrena della bocca.

Clorato di potassa	gr.	3
Sciroppo di zucchero	»	10
Acqua	»	50

Si prende a piccoli cucchiai nelle 24 ore.

Collirio col clorato di potassa.

Si prende clorato di potassa	gr.	10
Acqua	»	100

Usato contro le oftalmie catarrali acute, accompagnate da copioso muco purulento.

Gargarismo col clorato di potassa.

Clorato di potassa	gr.	10
Acqua stillata	»	250
Sciroppo di more	»	50

Si fa sciogliere e si filtra. Si fa similmente il gargarismo col *clorato di soda*

Si suole pure, spesse volte, pei gargarismi da sciacquare la bocca, a togliere le afte, aggiungervi un poco di sugo di limone.

CLORICO ACIDO. *Vedi* CLORO (COMPOSTI OSSIGENATI DEL)

CLORICO (PER-) ACIDO. *Vedi* CLORO (COMPOSTI OSSIGENATI DEL).

CLORIDRICO ACIDO (*chim. gen.*) *Vedi* CLORO (COMBINAZIONI DEL) CON METALLOIDI (*chim. gen.*).

CLORIDRICO ACIDO (*farm.*). — Si prescrive sempre in soluzione diluitissima, e le formole principali di prescrizione sono quelle dell'*alcole muriatico* o *cloridrico*, della *limonata cloridrica* e del *gargarismo cloridrico*. Fa d'uopo avvertire che non si deve far uso di acido cloridrico commerciale, sibbene di quello puro, che fu preparato nella propria officina, della densità di 22° Baumé, o d. 1,17 all'areometro centesimale.

L'*alcole muriatico*, detto anche *spirito di sale dolcificato*, si prepara mescolando 1 p. di acido cloridrico puro con 3 p. di alcole di 90 centesimali. Contiene tenui quantità di etere cloridrico. Si aggiunge poi a qualche tisana o ad altra bibita, in proporzione di 2 gr per 1000 gr di tisana

La *limonata cloridrica*, consigliata in certi casi di dispepsia, si fa con 1 litro di acqua edulcorata e 2 a 4 gr. di acido cloridrico officinale.

Il *gargarismo cloridrico* si fa con 2 gr di acido cloridrico, 60 di miele rosato, 250 di decotto d'orzo.

Per uso interno, si amministra nelle febbri tifoidi, nella scarlattina, nelle malattie del fegato e nelle affezioni cutanee, esternamente fu applicato come caustico, per cauterizzare i cancri sifilitici e le piaghe d'indole maligna. Diluito a sufficienza si adoperò per iniezione, a disciogliere le parti ossee necrosate

CLORIDRICO ACIDO (FABBRICAZIONE DEL) (*chim. tecn.*) — L'acido cloridrico, ad acido idroclorico o muriatico che si dica, è di uso frequente nelle arti e nelle operazioni chimiche, per cui, insieme cogli acidi solforico e nitrico, è uno dei più adoperati e di consumo maggiore Comunemente si ricava come prodotto secondario in certe fabbricazioni industriali, in cui se ne sviluppano delle quantità grandissime, come in quella della soda artificiale.

Tre sono i modi principali di conseguirlo, cioè, per distillazione nelle storte di vetro, per distillazione entro cilindri orizzontali, e per reazione nei forni. Gl'ingredienti abituali sono l'acido solforico ed il cloruro di sodio; ma si tentò di procedere anche con altri mezzi, cioè, o per decomposizione col vapore di acqua di certi cloruri poco stabili, o per reazione tra alcuni solfati decomponibili ad alta temperatura e qualche cloruro

Fabbricazione dell'acido cloridrico nelle storte di vetro. — Non si eseguisce se non in quei luoghi in cui si possono avere le storte a buon prezzo e di buona qualità, in modo che resistano all'azione degli acidi.

Tali storte sono di ampie dimensioni e lutate accuratamente nella pancia, ossia nella parte che deve ricevere immediatamente l'azione del calore, e per caricarle si usa un imbuto a bella posta, cioè col collo piegato ad angolo retto, e che si fa entrare nel collo della storta, che si tiene orizzontale quando vi si versa l'acido (fig 61). Avanti di versare l'acido deve essere stato introdotto il sale comune, fino ad occuparne circa a metà la capacità La proporzione del sale, rispetto a quella dell'acido monoidrato, è di 117 del primo per 98 del secondo, e la reazione succede nella seguente maniera:

Figura 61.

2 atomi di sale comune $2NaCl$ } danno { 1 atomo di bisolfato di soda $SNaHO^4$
1 atomo di acido solforico SH^2O^4 } { 1 atomo di acido cloridrico ClH
{ 1 atomo di sale indecomposto $NaCl$.

Spingendo più in alto il calore il bisolfato ingenerato agisce sull'atomo del cloruro di sodio indecomposto, e se ne hanno

1 atomo di bisolfato di soda $SNaHO^4$ } danno { 1 atomo di solfato di soda SNa^2O^4
1 atomo di cloruro di sodio $NaCl$ } { 1 atomo di acido cloridrico ClH.

Ma è da avvertire che per riuscire alla decomposizione totale occorre un calore sì forte, che vi ha troppo consumo di combustibile e facile rottura delle storte, onde torna opportuno e più economico di mescolare solo 58,5 di sale comune con 98 di acido solforico, con che si ottiene tutta la decomposizione del sale, con un residuo di bisolfato di soda, il quale può essere adoperato per la soda artificiale.

Se poi si sostituisca all'acido solforico concentrato quello più diluito che si trae direttamente dalle camere di piombo in cui è fabbricato, in allora bisogna proporzionarne la quantità in modo che corrisponda a 98 del concentrato.

Payen propose una disposizione speciale, che qui descriveremo. Abbiasi un forno a galera, quale è rappresentato dalla fig. 62, nel quale stanno collocate per lato da 6 ad 8 e fino a 10 storte di vetro, coperte di luto come si disse, e già caricate colla mescolanza di sale marino e di acido solforico. Si arde il combustibile sul focolare G (fig. 62); la fiamma percorre il forno per la sua lunghezza, ed ha sfogo nel camino C, che è all'estremo opposto al focolare, passando per le aperture DB' (fig. 63). Ciascuna storta va congiunta col collo ad un pallone D (fig. 63, 64) tubulato, la cui tubulatura volge al basso e s'innesta in una delle gole d'una damegiana E, di arenaria, connessa, col mezzo di canna di arenaria, con una seconda damegiana E', a cui susseguo una terza, non visibile nella figura. Nella prima damegiana non si pone acqua, perchè ha per ufficio di raccogliere la parte condensabile spontaneamente de' prodotti vaporosi che si svolgono dalla storta, consistenti in acido cloridrico con acqua, in cui rimangono sciolti i materiali fissi, trasportati meccanicamente dal flusso gaseoso; nella seconda e nella terza damegiana si contiene l'acqua occorrente per sciogliere il gas cloridrico e trasformarlo in acido cloridrico liquido, che riesce di purezza sufficiente. Alle tre damegiane accennate possono susseguirne altre, anzi si fanno susseguire, e con acqua, perchè tutto il gas cloridrico vi rimanga estinto, dacchè, qualora si diffondesse per l'atmosfera, non tornerebbe innocuo nè agli operatori nè ai luoghi circostanti.

Figura 62.

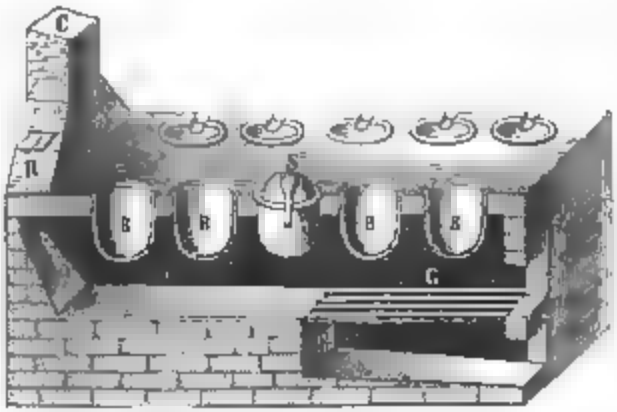
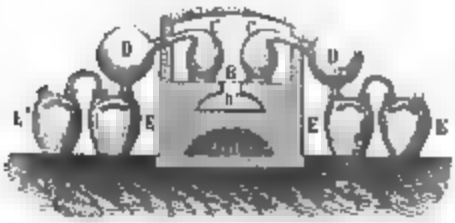


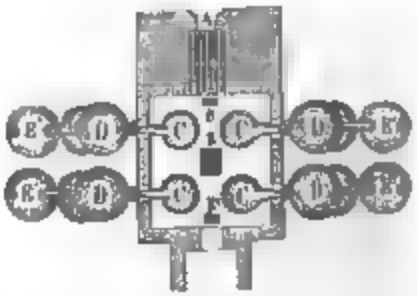
Figura 63.



Le storte non possono servire che ad una sola operazione, dacchè ad estrarre il residuo salino è pure necessità che siano rotte. Ciò arreca una spesa non tenue, onde al processo colle storte da molti si sostituì quello coi cilindri.

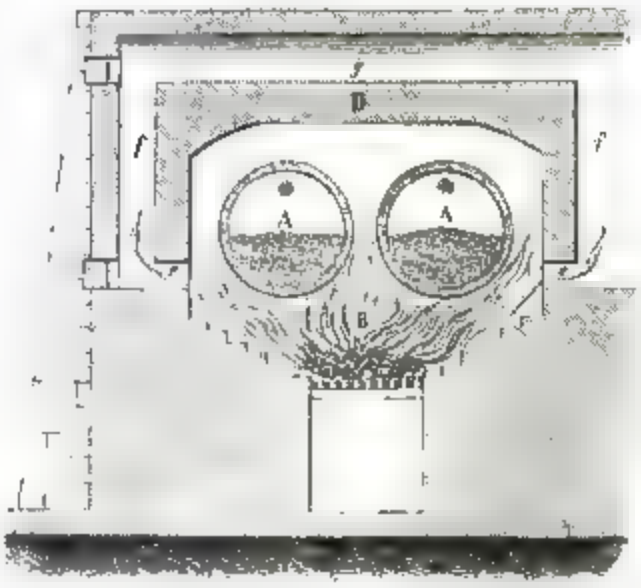
Fabbricazione dell'acido cloridrico nei cilindri. — La reazione tra l'acido solforico e l'acido cloridrico si compie entro cilindri di ferro, i quali sono adagiati orizzontalmente, a due a due, entro forni appositi (fig. 65), e col focolare sottostante B, in cui si produce il calore bastante per condurre l'operazione a compimento. Spesse volte si hanno in uno stesso forno più paia di cilindri, cioè fino a 20 e 25 paia, e tali forni sono costrutti in modo che la fiamma B, dopo di averli lambiti per tutta la lunghezza del loro fondo (fig. 66) e scaldati all'interno, si rivolge al basso,

Figura 64



si sfoga pei due condotti laterali *f f* (fig. 65), d'onde va a raccogliersi entro una canna orizzontale *g*, la quale serve da condotto comune pel fumo di tutti i focolari, e prolungandosi prende una via sotterranea, e si schiude in ultimo in un alto camino posto fuori della officina.

Figura 65.



Ciascuno dei cilindri è chiuso ai due estremi da una piastra a disco, che è di ghisa, della grossezza di 3 centim. circa, e che si incastra nell'orlo o bocca, come si vede distintamente nella fig. 67; pel disco posteriore si fa comunicazione coi recipienti condensatori, mentre l'anteriore porta un foro, entro il quale si può inscrire un imbuto pel versamento dell'acido: ambedue hanno un'appendice in mezzo P P, da cui si possono afferrare con tenaglia, o togliere e riporre in sito. Pel disco anteriore, come notammo, si versa l'acido solforico, giovando a ciò il foro circolare R (fig. 67) il quale, versato l'acido per mezzo di imbuto adatto, rimane poi turato durante la reazione con tappi di terra cotta, fissativi con luto di argilla. All'altro disco, esso pure con ampio foro, si unisce un'allunga *j* di arenaria (fig. 66 e 68), fatta in modo che, piegandosi al basso, va ad innestarsi in una delle gole delle damigiane condensatrici I. Perchè

Figura 66

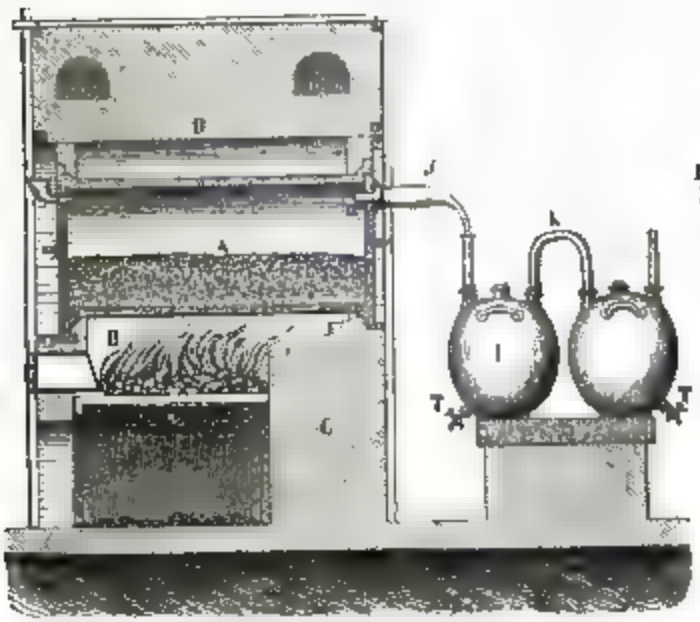


Figura 67.

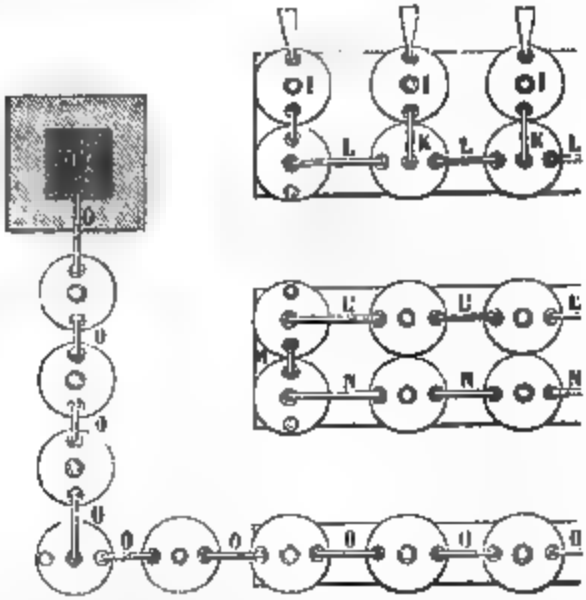
la congiunzione tra l'allunga e il disco sia a perfetta tenuta, come dev'essere, fa d'uopo impiastricciarla ben bene con luto di argilla, su cui talvolta si dà eziandio una spalmatura di gesso.

Quando si procede alla carica dei materiali, si toglie il disco anteriore (l'altro stando fermo colla propria allunga), e con pala si getta il sale entro il cilindro, indi si chiude colla piastra, si luta, s'introduce l'acido col mezzo dell'imbuto, questo si toglie, si appone il tappo di terra, si luta e si applica il fuoco.

L'apparecchio condensatore, cioè quello in cui il gas acido cloridrico va a disciogliersi nell'acqua, è formato da una sequenza di damegiane a due o tre colli, simili a quelle che si vedono nella fig. 66, comunicanti fra di loro col mezzo di tubi di argilla K, e ciascuna con chiave al fondo F, di arenaria, per trarne fuori l'acido condensato e saturo. La fig. 69 rappresenta le varie disposizioni onde si susseguono le damegiane congiunte insieme, viste dall'alto al basso, coi rispettivi tubi di comunicazione.

Figura 68.

Figura 69.



Il loro numero dev'essere sufficiente perchè nell'acqua che contengono tutto l'acido gasoso rimanga disciolto. Quelle della prima serie, che stanno congiunte direttamente coi cilindri coll'opera delle allunghe III, sono vuote di acqua; comunicano per condotti K colle seguenti, le quali sono pure unite insieme per via delle canne LLL, ad esse tengono dietro altre damegiane, congiunte da L' L' L', NNN, a cui fanno coda altre damegiane di una terza, quarta, quinta serie, comunicanti per OOO..., d'onde il tubo, o condotto finale, guida la parte che non si fosse condensata entro il camino H, che è pur quello d'onde hanno sfogo i prodotti gasosi della combustione derivanti dal focolare B.

I cilindri sogliono avere la lunghezza di 1,70 e di 0m,70 di diametro, e ciascuna carica porta 150 chilogr. di sale marino e tant'acido solforico quanto basta alla decomposizione, versandone tanto quanto occorre per avere un residuo di solfato di soda. Per 150 chilogr. di sale occorrono circa 120 chilogr. dell'acido. L'operaio lo fa passare, per mezzo di un sifone a tromba, dal serbatoio in cui è contenuto entro l'imbuto del cilindro (fig. 66), e ne valuta la quantità per via di una lastra di piombo quadrata che sta immersa nel serbatoio suddetto. Osserva a quale altezza salga il livello dell'acido prima che passi nell'imbuto, e stando attento ai segni della lastra, toglie il sifone quando vede che diminuì di tanto da corrispondere alla dose occorrente per la reazione.

L'acido solforico dapprima svolge il cloridrico senza uopo di calore; il sale si liquefà, il gas si svolge, ma viene diminuendo di mano in mano; in allora si risveglia la reazione con un fuoco blando di legno dolce o di torba, che poi si spinge più in alto verso il termine, seguitando fino a che più non appare acido cloridrico. Il tempo necessario è di parecchie ore. Si conosce che l'operazione è compiuta dal notevole raffreddarsi dell'allunga *j*, perchè cessa di essere percorsa internamente dall'afflusso del gas cloridrico caldo.

Comunemente per ogni cilindro si trae da 195 a 200 di acido cloridrico della densità di 21 a 22 gradi dell'areometro di Baumé. Per conoscere se è del grado voluto, se ne estrae di tratto in tratto da ta-

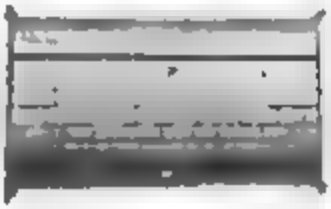
luna delle damigiane, rubandone della chiave T, ed si cura se non l'abbia raggiunto. L'acqua delle ultime damigiane non potendo diventare satura facilmente, si trasporta poscia nelle prime, acciò finisca di acquistare il punto necessario di concentrazione.

L'operaio, al fine della reazione, toglie il tappo di terra che turava la portina anteriore, introduce pel foro una lanaglia, e con ciò si aiuta per tirare verso di sè la portina stessa, già stata slentata in precedenza. Nel cilindro rimane come residuo o capo morto fino una massa bianca e solida di solfato di soda del peso di circa 180 chilogr., sulla cui si introduce una spranga piatta affine di staccarla e sollevarla, con un moto di leva, procurando che nel ricadere si rompa in tre o quattro pezzi affine di estrarnela più comodamente. Se mai il calore fosse stato spinto troppo innanzi, ed allora si hanno non lievi difficoltà pel distacco e l'estrazione, e fa d'uopo di romperla a colpi di scalpello. Ciò compiuto, si rinnova la carica del sale comune e dell'acido solforico, e la reazione, essendo già calda il cilindro, procede da sè per buon dato di tempo, nè abbisogna l'applicazione del fuoco se non sono più tardi che nella prima operazione a una grande moderazione.

I cilindri usati soffrono corrosioni dai vapori acidi, e si logorano particolarmente nella parte non occupata dalla mischianza degli ingredienti, cioè nella superiore, la quale rimane sempre occupata dai vapori acidi. Per impedirne il soverchio logorarsi, si costuma, dopo un dato numero di distillazioni, indurre il cilindro a girare intorno al proprio asse, facendo una metà od un quarto almeno di rivoluzione. Con tale precauzione se ne rallenta il guasto, il quale nondimeno succede con tale prestezza da rendere dannoso, tanto che si inghilterra si pensò di rimediarvi in gran parte, costruendo dei cilindri con una impressione porosa. In questo caso i cilindri sono molto meno, e se ne ha un solo, non più un paio, per fornelli. Sono di un solo pezzo, e con tre aperture a ciascun parallelo all'asse, come si vede nella fig. 70. Gli spazi compresi tra a e a sono i tre riflessi sono foderati di mattoni di terra cotta, cementati con argilla, per cui rimane il solo terzo inferiore scoperto (fig. 71), cioè quello che resta occupato dal

Figura 70.

Figura 71.



miscuglio generatore dell'acido cloridrico. Col modo descritto la parte superiore rimane difesa dalla corrosione, ma quando si teme che anche l'inferiore abbia sofferto qualunque ciò avvenga lentamente, si tolgono i mattoni e se ne rimettono di nuovi, coprendo la porzione che sostiene il contatto del sale e dell'acido solforico. Essendo il cilindro diviso in tre parzialità si rinnova per una terza volta l'intonaco, acciò tutto abbia a sostenere ancora corrosioni, e si ripeta a rinnovarne finchè non si veggia essere sì profonda l'alterazione da doversi reputare come inservibile.

Il Sobrero nel suo *Manuale di chimica applicata alle arti* fa notare a questo punto, che l'intonaco preservatore non solo giova ad impedire il logorarsi del cilindro, ma per anco contribuisce efficacemente ad impedire un altro grave inconveniente. Allorchè l'acido cloridrico si abbassa nelle pareti metalliche nude, le attacca con formazione di cloruro di ferro e sprigionamento d'idrogeno libero; questo mescolandosi col gas cloridrico passa a gorgogliare nell'apparecchio condensatore, dove forma miscela, insieme con aria, nella parte vuota di liquido, e con compone un miscuglio gassoso, il quale può detonare all'accostarglisi un corpo acceso. E di fatto successe talvolta agli operai di certa vista, che accostandosi con lume alle damigiane e schiudendole le chiavi per estrarne l'acido, s'appiccò il fuoco al miscuglio detonante, che scoppiò con violenza, recando danno e pericolo alle persone vicine.

Fabbricazione dell'acido cloridrico col mezzo del forno. — Questo modo di fabbricazione dell'acido cloridrico va pigliando il sopravvento su quello delle storte di vetro e dei cilindri di ghisa, perchè più economico e può essere condotto senza interruzione di tempo. I forni occorrenti a tal uopo sono di una costruzione speciale, come si vede dalla fig. 72, e come si verrà descrivendo.

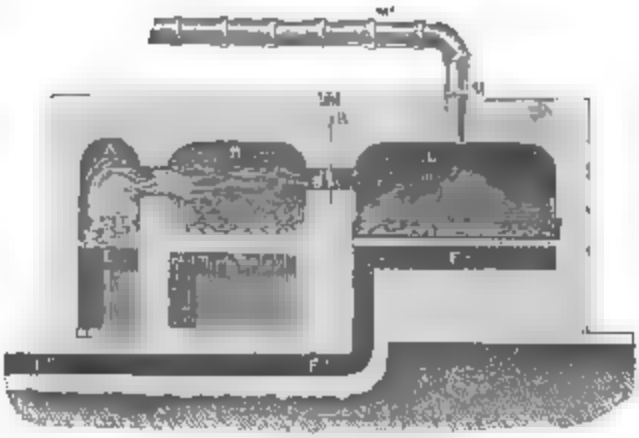
Consiste di tre compartimenti A, B, C, l'uno sovrapposto all'altro, con un condotto di sfogo in C, una camera sottostante a B detta cantina o sodezza da D, ed uno spazio sotto la grata del focolare per raccogliere le brage minute che stanno cadendo.

Nel compartimento A, ad altezza convenuta, è il focolare E, sotto cui sta un bacino con acqua, per ricevere ed estinguere le brage minute cadenti dalla grata. Tale compartimento comunica col secondo compartimento B. La fiamma derivante dal combustibile si solleva lungo la parete del riolo b, entra per i sportelli in B, ed ivi produce una scaldamento immediato e di temperatura piuttosto elevata, la volta di B è piuttosto bassa, e fa l'ufficio di riverbero. In qui può passare direttamente nel terzo compartimento C, per mezzo dell'apertura d, quando si tenga soltanto la serranda di lamiera di ferro R, ovvero, allorchè si abbassata, deve procedere per altra via, cioè per due condotti laterali a d, e che non si veggono nella figura. L'uno

e l'altro dei due condotti comunicano con un terzo condotto F, il quale forma vuoto al di sotto del pavimento di C, e continua scendendo in F' F''.

Sul davanti di B, nel pavimento, è una specie di finestra rettangolare, di 30 a 40 centimetri di lato, per la quale si fanno cadere nella camera sottoposta D le materie che vi si fecero dimorare, dopo che soggiacquero all'azione del calore. Il pavimento è costruito di mattoni fortemente cementati insieme con argilla. La camera D sta poi chiusa sul davanti con due sportelli di lamiera di ferro, i quali si schiudono allorchè si deve estrarre la materia raccoltavi.

Figura 72.



Nel compartimento C sta nel fondo un bacino di lamiera di piombo non più profondo di tre centimetri, mentre nel mezzo della volta imbocca una canna di terra cotta, con tengono dietro altre somiglianti, congiunte e lutate insieme, in guisa da formare un tubo o condotto M M' del diametro interno di 30 centimetri, e posto in comunicazione con l'apparecchio condensatore, con cui comunicano [illegible] i due condotti laterali [illegible] d [illegible] F [illegible] F'' F'''. Lo stesso apparecchio [illegible] comunicante con un altro [illegible] gazzuolo onde passa per esso [illegible] dell'aria che penetra nel forno, [illegible] dal camino.

Descritto [illegible] sposizioni con cui è costruito [illegible] si procede alla fabbricazione [illegible] Nel davanti del compartimento C [illegible] bacino è una finestra quadra e piccola, [illegible] si tiene chiusa con buona piastra di ghisa, ma [illegible] si apre per fare la carica del sale comune, [illegible] si getta nel bacino con mezzo di una pala. Il sale deve essere stato pesato in precedenza, perchè si introduca nella dose occorrente, e tenuto poscia in mucchio contro la parete esterna di C, perchè, ricevendo calore, siasi disseccato almeno in parte.

Eseguita la carica del sale, si procede a versare l'acido solforico nella proporzione necessaria, e della densità di 52° (quale cioè si ritrae dalle camere di piombo), giovandosi di un imbuto a collo piegato e che si fa entrare per la stessa porta d'onde si caricò il sale; dopo si ripone la lastra di chiusura a posto, vi si adatta accuratamente e si lota.

La reazione incomincia immediatamente. La saracinesca R deve essere abbassata, onde la comunicazione d'rimanga chiusa di maniera che la fiamma avviandosi pei due condotti laterali, e il calore seguitando per F, scalda il pavimento di C, e con esso il bacino e la carica del sale e dell'acido, tanto che la mescolanza diventa liquida, e il gas acido cloridrico si svolga copiosamente, e parte pel condotto M M', dal quale passa a disciogliersi nei condensatori. La reazione procede innanzi rapidamente; la materia perde della liquidità acquistata e diviene pastosa, il gas cloridrico scema di quantità, e il calore che circola per F non si dimostra più sufficiente per spingere più innanzi la decomposizione. A questo punto l'operaio tira in alto la saracinesca R e la fiamma tosto s'introduce direttamente nel compartimento C, e cessa di fluire pei condotti laterali, indi apre una porta di lamiera di ferro che è in B, e per essa intromette una grande cucchiaia o mestola fornita di lungo manico, e facendola penetrare per d, la spinge fino in C, ed ivi l'abbassa per immergerla nella materia pastosa, prenderne una cucchiaiata piena, e trasportarla sul pavimento di B. Continua poscia una tale manovra fino a che tutta la carica di C sia trasportata nel compartimento secondo, ciò eseguito, fa scendere la saracinesca R, e subito dopo rinnova la carica del sale e dell'acido nel bacino, il quale, essendo già caldo, opera perchè la reazione incominci immediatamente, e seguiti anche più celere che non facesse la prima. Nel mentre che sta occupato a gettare il sale e versare l'acido nel terzo compartimento, nel secondo, cioè in B, la reazione si ravviva nella materia pastosa, perchè il calore è assai più ardente che non in C; sprigionasi nuovo gas cloridrico, il quale accompagnandosi coi prodotti della combustione, esce nei condotti laterali di d, circola per F, F', F'' e fluisce per arrivare nell'apparecchio condensatore. Frattanto la materia si addensa e perde la mollezza pastosa; e l'operaio (essendo incominciata la reazione della seconda carica nel bacino) può

attendere al compartimento B, per rimuoverla con rastrello forato di lungo manico, in modo da rimuoverne la superficie e renderla granulosa. Quando l'acido cloridrico cessò di svilupparsi, si alzava fa cadere il solfato di soda nella camera sottoposta D, in cui si va raffreddando, e sprigiona gli ultimi residui di vapor acido, pel calore che conserva per un certo tempo. Di là indi si estrae, prima che essi al punto da trasportare la carica dal bacino al pavimento del riverbero B.

In alcune fabbriche si fece una lieve modificazione, da cui è semplificato il lavoro della carica, e consiste nel costruire il forno con tale disposizione che il sale possa essere portato al di sopra delle vôlte, ivi seccarsi, e poscia gittato abbasso col mezzo di un foro circolare che è nella vôlta del terzo compartimento, ossia in C. Per lo stesso foro s'introduce anche un imbuto di piombo ed a chiave, d'onde si fa discendere l'acido solforico, dopo che si abbia caricato il sale.

Lungo esaminò di confronto i due sistemi di fabbricazione dell'acido cloridrico, quello cioè nei cilindri e l'altro ne' forni, e notò gli utili che si hanno per ciascun sistema.

Nella fabbricazione entro i cilindri, 1° l'acido può essere meglio conservato; 2° si raccoglie di un grado areometrico più elevato, 3° si spende meno per la costruzione dell'apparecchio condensatore, 4° si può usare il litantrace per combustibile.

Nella fabbricazione coi forni di riverbero si ottengono altri vantaggi, cioè 1° è maggiore la quantità di solfato che si ritrae dalla reazione, 2° le riparazioni sono meno frequenti, 3° è impossibile che sfuggano vapori acidi nel camino avanti di essere condensati; 4° è più facile di produrre un solfato di titolo elevato. Tuttavolta i diversi fabbricanti, secondo che preferivano di attenersi ad un metodo più che all'altro, s'ingegnarono di perfezionare il preferito, correggendone i difetti, tanto che vennero a rendere più perfetto l'uno e l'altro, da rendere incerti quale tra di essi forni più conveniente.

Stando al Kopp, teoricamente i forni a cilindro sono preferibili, perchè danno modo di condensare più compiutamente il gas cloridrico, che si svolge quasi puro, mentre in quelli a vôlta il gas acido rimane commisto e diluito con altri gas inerti, ma, eccettuato questo inconveniente per quella a vôlta, essi tornano più semplici, meno costosi, durano più a lungo, e concedono più agevolezza di lavoro e più speditezza. Oltre a ciò, consumano meno di combustibile, e il solfato che se ne ritrae è più omogeneo e quasi scevro di cloruro di sodio e di acido solforico. È per ciò che concordemente gl'Inglesi diedero la preferenza al metodo dei detti forni.

Apparecchi condensatori. — Descrivendo la fabbricazione dell'acido cloridrico nelle storte di vetro, si disse con quale disposizione di damegiane di arenaria a due o tre colli, e comunicanti fra di loro, si conduce il gas acido cloridrico a disciogliersi nell'acqua, ed a formare un acido liquido di una data densità. Ora aggiungeremo alcuni particolari sopra un altra maniera di damegiane, con cui l'estrazione dell'acido si compia più agevolmente e il lavoro riesca più metodico, perchè da una parte entra l'acqua che si deve saturare, e dall'altro estremo esce l'acido liquido del grado voluto. A è una damegiana (fig. 73) a tre gole, ed è la più distante dal forno o dai cilindri, nella prima gola è un tubo *a*, comunicante col camino in cui si sperdono i prodotti della combustione ed i gas non condensati;

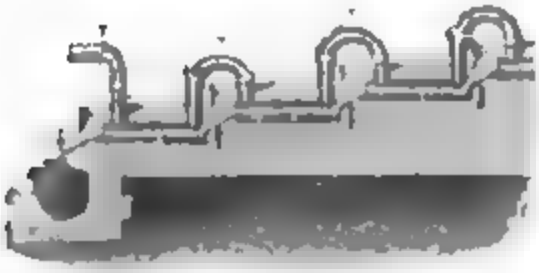
Figura 73.

nella seconda gola *b* è innestato un imbuto il cui collo discende fino a non molta distanza dal fondo; nella terza sta infitta una canna ad arco, che la congiunge colla damegiana seguente B, la quale è a due gole, come pure le seguenti. Ad un terzo dell'altezza della damegiana A è un foro circolare, come ugualmente se ne vede un simile alla stessa livello in B; e i due fori sono comunicanti col mezzo di un grosso budello di gomma elastica H, lutato fortemente nelle due damegiane, ed invernicciato esternamente. La damegiana B comunica colla terza C per mezzo di altro budello H', e la damegiana C con altra che non si vede nella figura, col budello H'', ecc. L'ultima damegiana, quella più vicina al forno ed ai cilindri, porta una chiave di arenaria che si può aprire o chiudere a volere. Per intendere come la saturazione proceda, si consideri come per l'imbuto *b* cade di continuo uno zampillo d'acqua dalla chiavetta *I*, appesa ad un serbatoio posto in alto, e l'acqua scendendo in A si eleva a tal livello da superare il foro del budello H e spinge innanzi il liquido che passa in B, d'onde poi trapassa successivamente in C. La quantità dell'acqua scorrente dalla damegiana più remota dal forno o dai cilindri sia più vicina, d'onde poi scende l'acido cloridrico liquido, dev'essere tale, che nel suo cammino, che è all'opposto di quello del gas acido, ne possa sciogliere a sufficienza per rimanerne satura, giunta che sia allo sbocco.

Sotto la vena dell'acido liquido si tiene un fiasco od altro recipiente adatto, che si rinnova con altro vuoto, allorchè si vegga pieno, ma in certe fabbriche, per evitare tale manovra, si hanno due grandi damigiane di arenaria, capaci in complesso di contenere l'acido cloridrico prodotto in un giorno di lavoro, e che perciò si vuotano di 24 in 24 ore.

In certi luoghi in cui si riscontrano certe pietre che per natura sono inattaccabili dagli acidi, si vuole utilizzarle dalla roccia e tagliarle in ampi pezzi a lastroni, i quali si incavano per a modo di trughi rettangolari, della capacità interna di due metri cubi all'incirca, colle pareti di almeno 20 centimetri di grossezza, e più larghi che alti. Nei Vogesi e nel mezzogiorno della Francia si opera appunto come siamo dicendo. Tali trughi stanno disposti a gradinata quali appariscono nella fig. 74 in A, A', A'' ecc. Si riempiono di acqua ad un terzo della capacità, ed

Figura 74



essendo ampii, offrono una superficie notevole al gas acido per essere assorbito; oltre a che, costando non molto e durando lungamente per la loro indestruttibilità, se ne può crescere il numero secondo il bisogno. Comunicando fra di loro dall'alto, col mezzo dei cannoni arcuati T, T', T'', T''' ricevono dal forno, il quale è congiunto con T, il gas cloridrico, il quale essendo spinto sempre innanzi dal nuovo che si va sprigionando, è costretto ad ascendere in A, A'' e successivi trughi, facendo una via che è in verso contrario di quella la quale è percorsa dall'acqua discendente, che cade da un trugo all'altro per condotti o tubi t t' t'' di piombo o di terra cotta, inserti in un foro di ciascun trugo, all'altezza o livello a cui si vuole tenere il liquido. Dal trugo A finalmente scola abbasso l'acqua mista di acido, poi canonello v, e va ad empiere la damigiana B.

Con un quale l'acido cloridrico ma prodotto in quantità troppo considerevole perchè si possa tutto condensare in soluzione acquosa. — Avviene che nelle fabbriche di soda artificiale, in cui si richiegga una trasformazione copiosa quotidiana di cloruro di sodio in solfato di soda, per indi convertirlo in carbonato o cristalli di soda, le fornaci di scomposizione del sale comune e quelle della conversione in carbonato alcalino sono unite con un tirante a camino comune, in modo da non potersi raffreddare le correnti gazose coll'interposizione di apparecchi condensatori, oppure ma la quantità del gas acido tanto strabocchevole, da doversi far disperdere, perchè non se ne avrebbe uno smercio bastevole per utilizzarlo di mano in mano che si immagazzina. In allora il gas diffondendosi per l'atmosfera circostante, e dilatandosi fino a distanze notevoli, potrebbe arrecare tal danno all'agricoltura od alla salute pubblica, da occorrere provvedimenti acciò, se non venga condensato in soluzione acquosa, rimanga per lo meno assorbito per qualche maniera, onde resti fissato e non arrechi il temuto nocumento.

Vi si provvede intraprendendo, tra la gola delle fornaci e l'alto camino che sopra l'affluente gassoso, certe lunghe gallerie, costrutte di pietra calcare, e piene di detta pietra in grossi pezzi, poichè l'acido avendo a scorrervi per entro, e incontrandosi nel calcare (carbonato di calce), lo decompone, svolgendone acido carbonico ed isgnerando cloruro di calcio, il quale si getta come materia inutile. Già si comprende che tali gallerie devono essere ridotte di tempo in tempo, quando così sono logorate al punto che il gas si sfugga da tutti i lati, senza trovar più il sufficiente di carbonato di calce da decomporre.

Se per fortuna le fornaci sono prossime a collina di *creta calcare*, o carbonato di calce facilmente intaccabile, si trae vantaggio dalla posizione, incavando nel fianco della collina dei canali o camini ascendenti, comunicanti colla gola delle forni, e coperti al di sopra, a vôlta, con pezzi del calcare od estratto nella escavazione o tolto all'intorno, e masticati con terra. Il gas acido sale in affluente per quei canali o camini, rode il calcare all'intorno e rode pure quello della vôlta, e può questo, tanto che si deve rinnovare di tempo in tempo, e così rimane ostinato per buona parte, quando poi anche il canale ne trappo sorroso, se ne scava un altro da lato, e si continua fino a che si abbia maniera di giovarsene.

In altri luoghi, il gas acido è fatto circolare per lunghe gallerie, dove pure si muove una corrente di acqua, la quale se scroglie, e pensa è condotta a disperdersi nel mare vicino.

In Inghilterra si guida il gas acido a salire dal basso all'alto per una torre piena di ciottoli o di coke, su cui cade di continuo uno zampillo di acqua continua, la quale si divide e partisce in goccioli e filetti pei ciottoli ed i pezzi del carbone. L'acido cloridrico vi si scioglie di mano in mano, e l'acqua, divenuta acidissima, è incanalata per condurla alla spaccia marina, od è raccolta, quando convenga, per lo smercio o per qualche occorrenza.

Kuhlmann propose di far giungere i vapori cloridrici a decomporre il carbonato naturale di barita,

per trasformarlo in cloruro di bario, da valersene successivamente per le varie applicazioni dei composti baritici, e Schaack immaginò di cavarne utile partito per l'estrazione dell'acido solforico dal solfato di calce e gesso. A questo uopo si pone del cloruro di piombo entro un grande tino, insieme con acqua e solfato di calce: succede una doppia scomposizione, per la quale si formano del cloruro di calcio in soluzione, che si fa scolare come rifiuto, e del solfato di piombo, che si raccoglie sul fondo. Si leva con acqua la pentiera, indi vi si sopraversa dell'acido cloridrico liquido, questo riconverte il solfato di piombo in cloruro, e rende libero l'acido solforico, che si scioglie nell'acqua e si concentra per ridurlo al punto necessario di densità. Si ripete la reazione con altro solfato di calce ed acqua, indi con altro acido cloridrico, seguitando sempre innanzi, tanto da ricavare l'acido solforico dal gesso, ricambiandolo sulla calce con quantità equivalente di acido cloridrico. Il prezzo e il consumo dell'acido solforico possono farne rendere industriabile il processo elencato.

Lary-Montrand tentò di valersi del gas acido cloridrico secco sul solfato di calce ricente, per ricavarne insieme ed acido solforico, conforme all'equazione

$$2CaH + 5CaO^4 = CaCl^2 + HO + SO^2 + O$$

acido cloridrico — solfato di calce — cloruro di calcio — acqua — acido solforoso — ossig.

Kuhlmann sperimentò in grande questa corrente reazione, la quale gli riuscì con buon effetto, tranne che le difficoltà di avere ben secco il gas acido, e il combustibile occorrente per arroventare il solfato di calce, mostrarono che si hanno a superare tali difficoltà da renderne per ora impraticabile l'applicazione.

Per quanto tuttavolta il gas cloridrico che è prodotto nella fabbricazione del solfato di soda e non raccolto nei condensatori, si dirige contro colline calcari o si conduca entro gallerie contenenti pezzi di calcare; nondimeno ne sfugge sempre in abbondanza, con danno della salute e dell'agricoltura. Nei luoghi ove mancò il calcare, per quanto si operi in prossimità del mare, nondimeno ne rifluisce sempre verso terra, e spargendosi torna molesto e dannoso. E per ciò che furono emanate leggi regolatrici per le fabbriche di soda artificiale, in cui si prepara il solfato di soda, onde i fabbricanti studiarono nuove disposizioni per condensare l'acido al più possibile, acciò si dissipassi in tenue proporzione nell'atmosfera.

Nell'Inghilterra si consuma a giudare i gas, nascenti dai forni della reazione e portanti l'acido cloridrico, entro lunghi condotti, acciò nel loro transitarvi si raffreddino, oppure si fanno gorgogliare da principio nell'acqua, affinchè vi abbandonino l'acido solforico che seco loro trascinano meccanicamente e si saturino di umidità, dopo ciò si fanno sboccare nelle colonne di condensazione (piene di coke in pezzetti e con zampillo d'acqua discendente), le quali devono essere talmente costrutte, che la corrente gassosa non vi si possa muovere troppo rapidamente, acciò il gas acido abbia tempo di sciogliersi. Se sciogliesi anche del coke accuratamente, di porosità uniforme.

Quando la scomposizione del sale marino si effettua nei forni di riverbero, siccome che ivi la produzione è molto copiosa si associa a ciascun forno una torre od alta colonna condensatrice, o non una sola torre per più forni, acciò la condensazione riesca più compiuta. Se le condizioni de luogo danno modo che si possa concedere scolo all'acqua che scioglie l'acido (è una salmuria debole), come alla spiaggia del mare, con torri di condensazione ben disposte si giunge ad una condensazione perfetta, e non sfugge una sola molecola di gas acido.

Usano molti una doppia colonna assorbente, nell'una delle quali lo zampillo d'acqua fluisce scarso ed il gas acido è introdotto nell'entrare dalla fornace: per la proporzione del solvente, che è poca, e quella dell'acido, che è abbondante, si forma un acido cloridrico liquido della densità di 20 a 25° di Baumé, che poi si smercia o si adopera per la preparazione dell'ipoclorito di calce. Nell'altra colonna entrando la corrente gassosa, spoglia in gran parte dell'acido, e incontrandosi in una pioggia copiosa di acqua, vi cede quanto gli rimane di acido, e così la condensazione si compie. Acciò poi la corrente gassosa vada sempre in opposto dell'acqua discendente, si fa sboccare nel fondo della colonna prima, quando arriva in alto trova un condotto esterno che la conduce al basso, e comunica col fondo della seconda colonna, per la quale ascendendo va finalmente a mettere capo nel camino principale dell'officina, con cui è connessa la colonna seconda, affine di mantenere un buon tiraggio d'aria.

In quei casi poi nei quali non si ha mestieri di dare scolo ad un acido debole, e si vuole nondimeno ricorrere ad una condensazione perfetta, il problema da risolvere torna più difficile. Tuttavolta vi si riesce facendo più alte le colonne o torri di assorbimento e giovandosi dell'acido debole della seconda come di acqua condensatrice per la prima, valendosi del sistema ad aria compressa con cui si fanno salire i liquidi. Con una macchina adatta si trasbuda l'acqua acida contenuta nel serbatoio a piede della seconda colonna, e si costringe ad inalzarsi fino al sommo della prima, a cadere nel distributore, d'onde poi piove in zampilli sul coke.

Si trae anche partito da una batteria di damigiane, intrapposta tra la fornace e la torre condensatrice, le quali si alimentano coll'acqua acida che

scola dalla torre, purchè i condotti siano di larghezza sufficiente per non opporre notevole al libero fluire della corrente gassosa. In questo caso è necessaria un buon tiraggio, che dev essere provocato da un camino ben costrutto.

Nell'officina di Dieuze si fecero due importanti modificazioni per la più sicura condensazione del gas cloridrico. Si perfezionò la disposizione della fornace. Come abbiamo veduto a pag. 562, è in fondo di un focolare unico che scalda tanto la camera di prima reazione, quanto la camera di riverbero, e di seconda reazione, con che si faceva un consumo notevole di combustibile. A Dieuze si hanno due focolari distinti, uno per la camera di calcinazione, e l'altro per quella di prima reazione. Con questa maniera si può ardere del litantrace, in cambio di coke, nel focolare della camera di prima reazione, ed è un vantaggio, pel costo minore del litantrace, ma, oltre a ciò, il volume dei gas della combustione, rimanendo sminuito della metà nella camera di seconda reazione, e non differendo la quantità del gas cloridrico in sviluppato, la sua condensazione rimane agevolata d'assai. Così pure è moltissimo agevolata quella del gas cloridrico, che si sprigiona quasi puro dalla camera di prima reazione, dalla quale uscendo, va a condensarsi in una batteria separata di damigiane, entro cui si scioglie del tutto.

Col, accennata modificazione la produzione dell'acido cloridrico, del grado di 20 a 21° di Baumé, torna considerevolmente accresciuta, di modo che da 100 parti di sale marino decomposte si ritraggono da 130 a 140 parti di acido cloridrico concentrato.

La condensazione del gas acido, succedendo più compiutamente, facilita anche la pratica dell'operazione, perchè si può aprire anche largamente la porta della fornace di riverbero senza temere un reflusso di vapori acidi.

Agevolata per tal modo l'uscita dei gas dalla camera di seconda reazione, si potè senza inconvenienti aggiungere un piccolo apparecchio, allo scopo di condensare gli ultimi residui dell'acido, trascinato dai gas uscenti nel camino, e che perciò si spandono nell'atmosfera. Tale apparecchio si compone di una cassa di legno con entro una ruota a palette che si interpone tra la colonna di condensazione ed il camino, come pure si può intrapporne altra di maggiore grandezza tra i prodotti delle diverse fornaci e il camino comune, nel punto in cui vi mettono capo e danno sfogo alle rispettive correnti gassose. La corrente dei gas entra per un largo forno da un lato della cassa ed esce per l'opposto, ma nell'attraversarla si mescola con una fine pioggia di un liquido fornito di gran potere condensatore, che è quel liquore giallo, alcalino, che si ritrae dalla lisciviazione delle scorie e residui della fabbricazione della soda, e che, come è noto, contiene solfuri ed iposolfito di calcio impoveritisi dalla ossidazione delle dette scorie. Si regola l'operazione per modo che il liquido giallo, nell'essere attraversato dai gas contenenti del vapore cloridrico, rimanga quasi neutralizzato, con che si formi del cloruro di calcio e si deponga dello solfo libero, di un bel giallo, purissimo, ed in tale quantità da compensare le spese della fatta modificazione. Così disposte le cose, l'acido cloridrico è assorbito fino all'ultima traccia.

Processi diversi per la fabbricazione dell'acido cloridrico, e non pervenuti di sicura applicazione industriale, o che non sono reputati industriabili, almeno nello stato presente delle cose. — Ramon de Luna, nel 1856, descrisse un processo che gli apparteneva in particolare, con cui si potrebbe fabbricare l'acido cloridrico, facendo reagire insieme il solfato di magnesia idratato e il cloruro di sodio o sale di cucina. Parrebbe che la pratica ne avesse dimostrato l'utilità, poichè una fabbrica di acido cloridrico, di magnesia e di solfato di soda, eretta conforme alle indicazioni fornite dall'inventore, aveva già nel detto anno fornito al commercio più di 12,000 chil. di solfato di soda, più puro del manile.

Il solfato di magnesia occorrente fu estratto dalla miniere che ne possiede la Spagna, o da quello che forniscono le acque madri delle saline, conforme al metodo di Balard. Se ne mescolano accuratamente 2 parti con 1 p. di sale comune, e si calcina la mescolanza a rovente, in forni o cilindri appositi. Tra il solfato di magnesia, l'acqua di cristallizzazione che contiene e il cloruro di sodio avviene una reazione, da sprigionarsene dell'acido cloridrico, e da ritrarne un residuo fuso di magnesia caustica e di solfato di soda

$$SMgO^4 + 2ClNa + HO = SNa^2O^4 + MgO + 2ClH$$

solfato di magnesia — cloruro di sodio — acqua — solfato di soda — magnesia — acido cloridrico.

Si tratta con acqua scaldata a 90° e la materia salina, la magnesia resta indisciolta, mentre il solfato di soda si scioglie insieme con un poco di solfato di magnesia indecomposto, ma che si toglie con un poco di latte di calce. L'acido cloridrico sviluppato si fa condensare in uno dei soliti apparecchi con acqua. Si cessa dal calcinare quando cessa lo sprigionamento del gas cloridrico, per indi operare sul residuo come fu esposto.

Un altro processo, modificato alquanto da quello che era in principio, sembra capace di applicazione industriale, ed è quello di calcinare ed i residui del-

l'allume o le piriti rameiere o no, terrefatte ed ossidate, od anche crude, insieme col cloruro di sodio, concorrendovi l'aria pel suo ossigeno. Ne rimane solfato di soda insieme con ossido di ferro e di allumina, e solfati di queste basi, e si sprigiona dell'acido cloridrico

$$\underbrace{2(FeS)}_{\text{pirite di ferro}} + \underbrace{4(ClNa)}_{\text{cloruro di sodio}} + \underbrace{2(HO)}_{\text{acqua}} + \underbrace{O^2}_{\text{ossig. dell'aria}} = \underbrace{2(SNa^2O^4)}_{\text{solfato di soda}} + \underbrace{4(HCl)}_{\text{ac. cloridrico}} + \underbrace{Fe^2O^3}_{\text{ossido di ferro.}}$$

Se la pirite fosse stata già terrefatta ed esposta all'aria, se guisa da essere convertita in solfato di ferro, in detto caso la reazione si compie in maniera più semplice

$$\underbrace{2(SFeO^4)}_{\text{solfato di ferro}} + \underbrace{4(ClNa)}_{\text{cloruro di sodio}} + \underbrace{2HO}_{\text{acqua}} + \underbrace{O}_{\text{ossigeno}} = \underbrace{2(SNa^2O^4)}_{\text{solfato di soda}} + \underbrace{4(HCl)}_{\text{ac. cloridrico}} + \underbrace{Fe^2O^3}_{\text{ossido di ferro.}}$$

Quando la pirite sia ramifera, insieme coll'ossido di ferro si trova del rame ossidato, il quale si estrae con metodi noti, e che si descriveranno allorchè si avrà a discorrere di quel metallo *vedi* [RAME].

Longmaid si restrinse a calcinare a parte non terrefatta, e cruda col sale marino entro forni, facendo intervenire il vapore d'acqua, ed all'Esposizione di Londra recò di saggi importanti di tale industria, essendone stata eretta una officina in Ardrossan, nella Scozia.

Si prendono gli schisti piritosi, contenenti dal 10 al 20 per 100 di solfo, e si fanno polverizzare con sal gemma grosso, quale cioè si ha dalla miniera. Si passa per vaglio la materia polverizzata, e poi si conforma a mattonelli col mezzo di una macchina producente una pressione gagliarda. Fatti i mattoni, s'impilano entro un forno, e si calcinano, traendo il calore occorrente da un focolare posto al di sotto e nutrito con coke. A capo di tre o quattro settimane la decomposizione è quasi a termine, si tolgono i mattoni dal fuoco, si gettano entro tini con acqua e si lisciviano. L'acqua porta via il solfato di soda con cloruro di ferro e di allumina, e lascia dell'ossido di ferro, con allumina e silice indecomposte, ecc.

Ma insieme col solfato di soda rimase del cloruro di sodo indecomposto. Si svapora a secco la lisciva e soluzione salina, e si tratta in altro forno con acido solforico, d'onde si svolge nuovo acido cloridrico, il quale acido, sì della prima che della seconda parte dell'operazione, può essere condensato negli apparecchi consueti, purchè si usi il teraseonto per lo smercio. Siccome poi nel solfato di soda così ottenuto sarebbe contenuto del cloruro di ferro e di allumina, così dovrebbesi calcinare ancora, affine di distruggerli.

Peloeuz indicò eziandio un processo (fino ad ora di semplice esecuzione nei laboratorii), che consiste nel calcinare a rovente il cloruro di magnesio idrato, con vapore d'acqua, se ne ottiene magnesia caustica ed acido cloridrico

$$\underbrace{MgCl^2}_{\text{cloruro di magnesio}} + \underbrace{HO}_{\text{acqua}} = \underbrace{MgO}_{\text{magnesia}} + \underbrace{2(HCl)}_{\text{acido cloridrico.}}$$

Finalmente Macfarlane suggerì di far agire insieme l'acido solforoso, il cloro e l'acqua, affine di ritrarne acido solforico ed acido cloridrico, separabili facilmente, perchè il primo essendo più avido dell'acqua, mentre si condensa nella soluzione, ne scaccia il secondo, che vi si lasse discioglie

$$\underbrace{SO^2}_{\text{ac. solforoso}} + \underbrace{2HO}_{\text{acqua}} + \underbrace{Cl^2}_{\text{cloro}} = \underbrace{SHO^4}_{\text{ac. solforico}} + \underbrace{2(HCl)}_{\text{ac. cloridr.}}$$

A questo effetto fa svolgere il cloro da una mescolanza intima di 628 parti di solfato di ferro ottenuto dalla ossidazione delle piriti terrefatte, 352 di cloruro di sodio o sale comune e 78 p. di polvere di ferro, che calcina a rosso oscuro, entro forniace, in cui fa affluire una corrente di aria, già disseccata sulla calce viva. Si sprigiona il cloro e resta nella muffola un misto di ossido di ferro e di solfato di soda. Indirizzando poi il cloro, insieme con gas acido solforoso derivante da la combustione delle piriti o del solfo, sopra un condensatore pieno di coke in pezzi, e concorrendovi un alfiume di vapore d'acqua, la reazione succede per cui si ingenerano ad una volta l'acido solforico e l'acido cloridrico.

Per ottenere il cloro si valse eziandio di un misto di sale marino (1 equivalente), pirite di ferro (1 equivalente) e 4 equivalenti di peroxido di ferro, che fece calcinare alla temperatura necessaria. L'ossido di ferro col solfo della pirite forma del solfato di ferro, il quale reagendo sul cloruro di sodio, svolge cloro, che poi col gas acido solforoso e l'acqua dà origine contemporaneamente ad acido cloridrico e ad acido solforico.

CLORIDRINE (*chim. pen.*). — Così si chiamano, secondo Berthelot, gli eteri cloridrici derivati dalla glicerina

Glicerina . .	$C^6H^8O^6$ OH OH OH.
Monoclorydrina . .	$C^6H^8O^5$ Cl OH OH
Diclorydrina .	$C^6H^8O^4$ Cl Cl OH.
Triclorydrina	$C^6H^8O^3$ Cl Cl Cl

A questi composti, che corrispondono alla formola generale,

$$C^3H^5(OH)^3 + nHCl = nH^2O$$

si rannoda ancora la *epiclorídrina*, $C^3H^5\left\{\begin{matrix}O''\\Cl\end{matrix}\right.$ e di tutti questi composti si tratterà più particolarmente ove si parlerà degli eteri della glicerina (vedi quest'articolo).

Stabilita la teoria degli alcoli polivalenti (*vedi* Alcoli) e quella dei composti polivalenti in generale, la voce *cloridrina* trovò un significato più esteso. Le cloridrine possono essere definite come quei derivati cloridrici di un idrato polivalente, a radicale semplice o composto, organico od inorganico, nei quali soltanto una parte dei residui d'acqua (degli ossidrili) è sostituita dal radicale dell'idracido.

La formola generale della cloridrina, riferita alla formola generale $R(OH)_n$ degli idrati, è perciò $R\left\{\begin{matrix}(OH)^{n-m}\\Cl^m\end{matrix}\right.$ a condizione che sempre $n>1$ e $m<n$, e lo stesso si dica generalmente parlando delle bromidrine, iodidrine e fluoridrine, alle quali tutto si riferisce la parte teorica sviluppata in quest'articolo. La definizione data non permette più di considerare i composti $C^2H^4Cl^2$ e $C^3H^5.Cl.O$ come cloridrine, ed invece dei nomi *tricloridrina* ed *epiclorídrina* si adoperano volentieri i nomi *tricloruro* e *essicloruro glicerico* (1).

Non soltanto gli alcoli polivalenti formano delle cloridrine, come, per esempio, la cloridrina glicolica, $C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, ma anche gli alcoli condensati:

$$\underbrace{\begin{matrix}C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C^2H^4\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{alcole dietilenico}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\C^2H^4\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{monoclorid.na dietilenica}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^5\left\{\begin{matrix}O\\OH\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{diglicerina}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\O\end{matrix}\right.\\C^3H^5\left\{\begin{matrix}O\\OH\\Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{monoclorid. diglicerica}}$$

e perfino le anidridi di questi alcoli:

$$\underbrace{\begin{matrix}C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right\}\\C^3H^5\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right\}\end{matrix}}_{\text{anidride diglicerica}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right\}\\C^3H^5\left\{\begin{matrix}O\\I\end{matrix}\right\}\end{matrix}}_{\text{Iodidrina anidrodiglicerica}}$$

(1) La voce *cloridrina* formata da *cloruro* e *idrato*, richiede che ogni cloridrina sia ancora in parte idrato e rinchiuda perciò ancora almeno un ossidrile (OH) o un derivato di quest'ultimo, per es., ossiacetile ($O.C^2H^3O$), ossipotassio (OK).

Nelle cloridrine gli ossidrili liberi possono essere sostituiti dai radicali degli altri idracidi o anche da gruppi ossigenati. In tal modo si ha, per esempio

Clorobromidrina $C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\Br\\OH.\end{matrix}\right.$

Diacetocloridrina $C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O.\end{matrix}\right.$

Alcuni derivati clorurati di acidi organici stanno in una certa relazione colle cloridrine; così, per esempio:

$$\underbrace{CH^3.CH\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.}_{\text{acido lattico}} \qquad \underbrace{CH^3.CH\left\{\begin{matrix}Cl\\CO.OH\end{matrix}\right.}_{\text{cloridrina lattica (acido cloropropionico)}}$$

però non c'è completa analogia tra questi acidi clorurati e le vere cloridrine.

Le condizioni ora studiate per alcuni composti organici si possono con vantaggio adoperare ad una numerosa serie di derivati degli idrati polivalenti della chimica inorganica. Essi non soltanto ci danno un'idea chiara riguardo la costituzione relativa di molti corpi minerali di composizione singolarmente complessa, ma contribuiscono anche potentemente a dimostrare che le medesime leggi presiedono alla formazione delle sostanze organiche ed inorganiche.

In primo luogo si devono qui citare i cloruri (bromuri, ioduri, fluoruri) basici o tutti quei composti che altra volta si considerarono come combinazioni dei cloruri cogli idrati e cogli idrati basici. Tutti questi composti non esistono per i metalli che oggi si considerano come monovalenti, ma una grande quantità se ne conosce per i metalli ritenuti polivalenti, ed appunto per i derivati basici dei metalli polivalenti possono costruirsi delle formole assai semplici, formole che stanno nella più stretta connessione colle cloridrine degli alcoli polivalenti. Un termine intermedio basico abbiamo, per esempio, tra l'idrato e il cloruro piombico

$$Pb''\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad Pb''\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. \qquad Pb''\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl.\end{matrix}\right.$$

È da notarsi che il composto intermedio si formulava anticamente $PbCl,PbO,HO$, e per molti metalli esistono dei composti analoghi. Fra l'idrato ed il cloruro cromico:

$$Cr^2(OH)^6 \text{ e } Cr^2Cl^6$$

si esistono i termini basici intermedii:

$$Cr^{2}\left\{\begin{matrix}(OH)^{5}\\ Cl\end{matrix}\right. \qquad Cr^{3}\left\{\begin{matrix}(OH)^{4}\\ Cl^{2}\end{matrix}\right. \qquad Cr^{4}\left\{\begin{matrix}(OH)^{3}\\ Cl^{3}\end{matrix}\right. \qquad Cr^{5}\left\{\begin{matrix}(OH)^{2}\\ Cl^{4}\end{matrix}\right. \qquad Cr^{6}\left\{\begin{matrix}OH\\ Cl^{5}\end{matrix}\right.$$

composti ai quali altra volta si davano delle formole le quali non lasciavano menomamente riconoscere lo stretto legame che le riunisce. Delle serie simili esistono per l'ossido ferrico e l'allominico

Come nelle cloridrine alcoliche, così anche nelle cloridrine metalliche gli ossidrili liberi possono essere sostituiti da gruppi ossigenati. Come esempi citiamo soltanto i composti seguenti:

$$\overset{\prime\prime}{Ca}\left\{\begin{matrix}O.C^{2}H^{3}O\\ Cl\end{matrix}\right. \qquad \overset{\prime\prime}{Mg}\left\{\begin{matrix}O.AzO^{2}\\ Cl\end{matrix}\right.$$

$$Fe^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\ (O.C^{2}H^{3}O)^{3}\\ Cl^{2}.\end{matrix}\right. \quad Cr^{2}\left\{\begin{matrix}(O.C^{2}H^{3}O)^{3}\\ Cl^{2}\end{matrix}\right. \quad Cr^{2}\left\{\begin{matrix}(O.C^{2}H^{3}O)^{3}\\ Cl^{4}.\end{matrix}\right.$$

$$Cr^{2}\left\{\begin{matrix}(OH)^{2}\\ (O.AzO^{2})^{2}\\ Cl^{2}\end{matrix}\right. \quad Cr^{2}\left\{\begin{matrix}(O.AzO^{2})^{2}\\ Cl^{4}\end{matrix}\right. \quad Cr^{2}\left\{\begin{matrix}O\left\{\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right.SO^{2}\\ O\left\{\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right.SO^{2}\\ Cl^{2}.\end{matrix}\right.$$

Alle cloridrine degli alcoli condensati corrispondono i cloruri soprabasici, cioè le cloridrine degli ossidi polivalenti condensati, per esempio, i composti:

$$\overset{\prime\prime}{Ca}\left\{\begin{matrix}OH\\ O\\ \overset{\prime\prime}{Ca}\left\{\begin{matrix}O\\ Cl\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \qquad \overset{\prime\prime}{Cu}\left\{\begin{matrix}OH\\ O\\ \overset{\prime\prime}{Cu}\left\{\begin{matrix}O\\ Cl.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

Inutile di dire che per i metalli di valenza superiore anche le anidridi degli ossidi condensati danno luogo alla formazione di cloridrine, analoghe, per esempio, a quelle delle glicerine condensate.

Le cloridrine derivate da acidi inorganici sono molto più numerose di quelle derivate da acidi organici. Per l'acido solforico abbiamo la serie

$$SO^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right. \qquad SO^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\ Cl\end{matrix}\right. \qquad SO^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right.$$

Conosciamo poi un derivato potassico della cloridrina solforica, cioè $SO^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\ Cl\end{matrix}\right.$, e a questa combinazione corrisponde un composto derivato dall'acido cromico $CrO^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\ Cl\end{matrix}\right.$. Questi composti si considerarono anticamente come prodotti d'addizione delle anidridi solforica e cromica al cloruro di potassio, ma Schiff ha provato che il cloro di questi composti ha internamente la funzione come nei cloruri dei radicali acidi. Si fanno, per es., le decomposizioni seguenti:

$$SO^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\ OK\end{matrix}\right. + SO^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\ OK\end{matrix}\right. = HCl + \begin{matrix}SO^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\ O\\ OK\end{matrix}\right.\\ SO^{2}\end{matrix}$$

$$CrO^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\ OK\end{matrix}\right. + CrO^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\ OK\end{matrix}\right. = KCl + \begin{matrix}CrO^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\ O\\ OK.\end{matrix}\right.\\ CrO^{2}\end{matrix}$$

$$SO^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\ OK\end{matrix}\right. + CrO^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\ OK\end{matrix}\right. = HCl + \begin{matrix}CrO^{2}\left\{\begin{matrix}OK\\ O\\ OK.\end{matrix}\right.\\ SO^{2}\end{matrix}$$

Queste decomposizioni sono del tutto analoghe alle reazioni dovute alle cloridrine organiche, per esempio la formazione dell'alcole dietilenico:

$$C^{2}H^{4}\left\{\begin{matrix}OH\\ ONa\end{matrix}\right. + C^{2}H^{4}\left\{\begin{matrix}OH\\ Cl\end{matrix}\right. = NaCl + \begin{matrix}C^{2}H^{4}\left\{\begin{matrix}OH\\ O\\ OH.\end{matrix}\right.\\ C^{2}H^{4}\end{matrix}$$

o a quella dell'etere diallitico:

$$C^{3}H^{5}O\left\{\begin{matrix}OEt\\ OK\end{matrix}\right. + C^{3}H^{5}O\left\{\begin{matrix}Cl\\ OEt\end{matrix}\right. = KCl + \begin{matrix}C^{3}H^{5}O\left\{\begin{matrix}OEt\\ O\\ OEt\end{matrix}\right.\\ C^{3}H^{5}O\end{matrix}$$

o a quella dell'etere latto-succinico:

$$C^{4}H^{4}O^{2}\left\{\begin{matrix}OEt\\ OK\end{matrix}\right. + C^{3}H^{5}O\left\{\begin{matrix}Cl\\ OEt\end{matrix}\right. = KCl + \begin{matrix}C^{4}H^{4}O^{2}\left\{\begin{matrix}OEt\\ O\\ O.Et.\end{matrix}\right.\\ C^{3}H^{5}O\end{matrix}$$

In analogia al clorocromato ammonico si conosce un fluotungstato ammonico:

$$\overset{vi}{Wo}\left\{\begin{matrix}O\ AzH^{4}\\ O\ AzH^{4}\\ F^{4}.\end{matrix}\right.$$

Una cloridrina molibdica deriva da una prima anidride molibdica.

$$\underbrace{Mo(OH)^{6}}_{\text{idrato}} \qquad \underbrace{Mo\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{O}\\ (OH)^{4}\end{matrix}\right.}_{\text{anidrido}} \qquad \underbrace{Mo\left\{\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{O}\\ (OH)^{2}\\ Cl^{2}\end{matrix}\right.}_{\text{cloridrina.}}$$

Dall'idrato fosforico (poteuco) corrispondente al fosforo pentavalente ed al pentacloruro di fosforo si hanno dei derivati metallici

$$\underbrace{Ph\left\{\begin{matrix}ONa\\ ONa\\ ONa\\ ONa\\ Fl.\end{matrix}\right.}_{\text{fluofosfato sodico}} \qquad \underbrace{Ph\left\{\begin{matrix}O\left\{\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right.\overset{\prime\prime}{Mg}\\ O\left\{\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right.\overset{\prime\prime}{Mg}\\ Fl.\end{matrix}\right.}_{\text{magnesico (wagnerite)}}$$

I composti del tipo dell'apatite possono essere considerati come fluoridr so e cloridrine, derivate da

una tripla condensazione di questo pentaidrato ipotetico:

$$Ph\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad Ph\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\end{matrix}\right\}C''a \qquad Ph\left\{\begin{matrix}O\\OH\\OH\\OH\\O\end{matrix}\right. \qquad Ph\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\\O\end{matrix}\right\}Ca \qquad Ph\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad Ph\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\Fl.\end{matrix}\right\}Ca$$

Si sa, del resto, che in questa formola il fosforo può essere sostituito da arsenico, il fluoro da cloro ed il calcio da altri metalli bivalenti.

Per i composti del tipo della wagnerite e dell'apatite c'è ancora la possibilità di un'altra formulazione, derivandole da più molecole d'idrato metallico coll'idrogeno sostituito dal radicale ($P^{iv}hO$) trivalente:

$$M''g\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\Fl\end{matrix}\right.\!\!\!

tonica non parte dell'ossigeno. Ma con questa ultima supposizione le formole diverrebbero molto più complicate. Siccome per la sostituzione di O' si vuole almeno Cl' o F', tutte le formole nelle quali era figura un atomo solo di cloro o di fluoro dovrebbero almeno doppiarsi. Soltanto nel caso che questi minerali si considerano come cloridrine o fluoridrine, cioè soltanto quando si ammette il cloro o fluoro al posto di OH) e non di O, si può dare a questi minerali di composizione complessa delle formole semplici come le precedenti.

CLORITE (chim. min.). — Questo nome spetta piuttosto ad una tribù mineralogica di quella che ad una singola specie. In fatto si hanno molte specie minerali ben definite per composizione e per forma cristallina che presentano le maggiori analogie reciproche, che si trovano nei medesimi giacimenti, avendo il medesimo significato nella costituzione delle rocce, e che potrebbero tutte chiamarsi *cloriti*. La loro descrizione seguirà perciò lo stesso ordine delle altre, avvertendosi solo adesso come generalizzazione, che le cloriti sono silicati di allumina, di ferro e di magnesia idratati, con le mancanze nei singoli casi, ma subordinatamente, altri composti svariati.

CLORITI, $ClMeO^{II}$ (chim. gen.). — Per preparare i cloriti alcalini e terro-alcalini si fa agire direttamente l'acido cloroso, ed anche l'acido ipocloroso sugli alcali e le terre alcaline. Per i cloriti insolubili, come quelli di piombo e d'argento, si procede per doppia decomposizione tra un cloruro solubile ed un sale in soluzione del metallo di cui vuolsi il cloruro.

Sono comunemente incolori, solubili, per una buona parte cristallizzabili, decomponibili dagli acidi, perfino dal carbonico, che ne scacciano l'acido cloroso. Scaldandosi si decompongono più o meno facilmente, per esempio, il cloruro di potassio si scompone al calore dell'ebollizione in una mescolanza di clorato e di cloruro, mentre il cloruro di soda non si decompone che a 250°. Posseggono un forte potere decolorante, e sono similmente agenti gagliardi di ossidazione, cosicchè i cloriti alcalini riducono un precipitato di perossido nei sali ferrosi e manganosi, scolorano l'indaco col concorso degli acidi e perfino dell'acido arsenioso, ed il cloruro di piombo misto col solfo e con un solfuro metallico s'infiamma per confricamento ed anche spontaneamente, se in grande massa, producendo uno scoppio.

Gli acidi deboli ne sprigionano l'acido cloroso intatto senza formazione di acido clorico. Quando si mescola un cloruro con acido cloridrico, tra l'acido cloroso e l'acido cloridrico eccedente avviene una reazione, di cui si forma dell'acqua e si rende libero del cloro. Anzi i chimici si valgono di ciò per l'analisi dei cloriti, perchè conducendo il cloro sviluppato in una soluzione d'ioduro di potassio e misurando col metodo volumetrico la quantità d'iodio resa libera dal cloro, si conosce quanto di cloro sia stato prodotto. Conosciuta la quantità di iodio fattasi libera e moltiplicandola per 0,1771, si ha la quantità dell'acido cloroso (vedi, per l'analisi dei cloriti, anche a pag. 567).

CLORITI (IPO-) (chim. gen.). — Sali derivanti dall'acido ipocloroso $ClHO$, in cui l'idrogeno è scambiato da un atomicità di qualche radicale metallico.

Per ottenere gl'ipocloriti puri fa d'uopo valersi degl'idrati metallici, come quelli di potassa, soda, calce, barite, magnesia, zinco, rame, ecc. e neutralizzare l'acido ipocloroso. Comunemente si preparavano facendo passare del cloro gassoso in una soluzione di carbonato o d'idrato alcalino, o sopra gl'idrati secchi delle terre alcaline, la reazione succede nel modo seguente

$$Cl^2 + 2(CaH^2O^2) = CaCl^2 + (ClO)^2Ca + 2H^2O.$$

Ma, come è manifesto, con tale processo l'ipoclorito rimane commisto con un cloruro dello stesso radicale metallico, da cui difficilmente può essere separato.

Gl'ipocloriti sono generalmente solubili nell'acqua, e tendono a decomporsi anche a temperatura ordinaria, svolgendo dell'ossigeno e formando una miscela di clorato e di cloruro. Scaldandone le soluzioni a bollitura, si convertono rapidamente in cloruro ed in clorato. Trattandoli con un acido come sarebbe il solforico, e pur anco il carbonico, inducono sprigionare l'acido ipocloroso. Quando però l'ipoclorito è misto con un cloruro, in allora l'acido agente ne svolge del cloro e dell'acqua, secondo la equazione

$$ClMeO + MeCl + H^2SO^4 = H^2O + Cl^2 + SMe^2O^4.$$

Tale reazione succede perchè l'acido operante decompone contemporaneamente il cloruro e l'ipoclorito, separandone dell'acido cloridrico e dell'acido ipocloroso, i quali reagiscono insieme in modo da risultarne acqua e cloro. Tuttavolta, quando l'acido cloridrico, usato misuratamente, opera sopra un ipoclorito puro, ne sprigiona dell'acido ipocloroso; ma non appena l'acido cloridrico abbondi, che tosto si ha formazione di acqua e di cloro.

Gl'ipocloriti, esposti alla luce solare, si scompongono e danno sviluppo di ossigeno libero. Il nero di platino, quello di rodio e di iridio ne scompongono similmente le soluzioni, ma l'efficacia scomponente maggiore è posseduta dal nero di rutenio, e ne sprigiona ossigeno (Schoenbein).

Gl'ipocloriti agiscono sopra molti acidi e sali metallici come farebbe l'acido ipocloroso stesso, distruggono facilmente i colori vegetali, ma lo fanno con più rapidità quando si contribuisca un acido

libero. La loro azione è clorurante ed ossidante rispetto ai composti metallici, a seconda delle speciali tendenze dei medesimi, dimodochè, facendoli agire, per esempio, sull'ossido d'argento, se ne ha del cloruro argentico con sviluppo di ossigeno

$$2ClNaO + Ag^2O + H^2O = 2AgCl + 2NaHO + O^2.$$

Col solfato di manganese, invece, si ha formazione di perossido metallico e svolgimento di cloro

$$SMnO^4 + 2ClNaO + H^2O = MnH^2O^4 + SNa^2O^4 + Cl^2$$

Per l'analisi degl'*ipoclorite*, vedi a pag. 585.

CLORITOGNEISS (*chim. min.*). — Gneiss, in cui, oltre al quarzo, al feldispato e alla mica, entra come elemento costitutivo secondario la *clorite*.

CLORITOIDE (sin. *Clorispato*, *Baritofillite*, *Masonite*, *Sermondina*) (*chim. min.*). — Appartiene, nella famiglia dei silicati, alla tribù delle cloriti, ed è una fra le più notevoli specie. Comprende alcune varietà e fa parte di svariati giacimenti. Cristallizza in forme clinoedriche non completamente determinate, con facilissimo clivaggio basale. Ha struttura laminosa o fogliacea, e di sovente sta sparsa nelle roccie in forma di lamelle o di pagliuole irregolari. Durezza = 5,5 ... 6; peso specifico = 3,5 ... 3,6. Color verde cupo, nero-verdognolo, grigiastro, verde di erba, ecc. La polvere ne è grigia od incolora.

La varietà tipica di *clorisfaide* trovasi a Kossoibrod, presso Katharinenbourg nell'Ural, in forma di larghe lamine cristalline in roccia micacea, con cianite. Se ne hanno varie analisi, riportiamo quella di Bonsdorff (I), di Kobell (II), che analizzò ancora la varietà di Pregratten nel Tirolo (III):

	I.	II.	III.
Silice	27,48	23,01	26,19
Allumina	35,57	40,26	38,30
Sesquiossido di ferro	—	—	6,00
Protossido di ferro	27,05	27,40	21,11
Magnesia	4,29	3,97	3,30
Acqua	6,95	6,34	5,50
	101,34	100,98	100,40

La *masonite* è una varietà quasi nera, di San Marcello in Piemonte, segue l'analisi fattane dal Delesse.

Silice	24,1
Allumina	43,2
Protossido di ferro	23,6
Acqua	7,6
Rutile	traccie
	98,7

La *masonite* della N. A. e di Gumuschdagh nell'Asia Minore, analizzata dal Whitney, diede per la sua composizione centesimale:

Silice	28,27
Allumina	32,16
Protossido di ferro	33,72
Magnesia	0,13
Acqua	5,00
	99,28

Tutte queste varietà svolgono acqua, scaldate nel tubo chiuso, sono quasi infusibili, si decompongono interamente coll'acido solforico, e prevalgono nelle roccie schistose, metamorfiche, cristalline, dove si uniscono generalmente con altri minerali, fra' quali il granato, la magnetite, la pirite, lo smeriglio, il diaspro, il talco e la mica.

CLORITOMICASCHISTO (in ted. *Chloritglimmerschiefer*) (*chim. min.*). — Varietà di micaschisto in cui si aggiungono delle pagliette di clorite, termine di passaggio tra i micaschisti e i clorituschisti. È frequente nelle Alpi (vedi CLORITOSCHISTO e MICASCHISTO).

CLORITOSCHISTO (sin. *Schisto clorítico*, *Schisto clorítoso*, *Cloroschisto* [Cequand], *Chloritoschisto*) (*chim. min.*). — I clorituschisti dovrebbero essere costituiti unicamente e semplicemente di *clorite ripidolite* e quarzo.

La clorite ripidolite appartiene alle cloriti esagonali, ed ha per formola $(\overset{\cdot\cdot}{Mg}\overset{\cdot\cdot}{Fe})^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Si} + (\overset{\cdot\cdot\cdot}{Al}\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{Si} + 3\dot{H}$, col rapporto di 6 : 4 tra l'ossigeno della base e quello dell'acido, è di un verde variabile, luminare, fogliettata, con una durezza eguale ad 1, 2, un peso specifico variabile tra 2,7 e 2,9, a lucentezza grassa vetrosa, fusibile sui margini in smalto nero magnetico e attaccabile dall'acido idroclorico. Questa varietà di clorite esagonale, che è la prevalente nei clorituschisti, è quasi sempre accompagnata da altre specie minerali riferibili allo stesso gruppo delle cloriti od altre affini, fra cui il talco non manca mai. Questa è la ragione per cui Cordier ne fa una varietà delle talciti. Il quarzo vi è usualmente unito al talco ed alla clorite. Ecco la composizione della clorite schistosa fatta da Gruner.

Silice	29,50
Allumina	15,02
Ossido di ferro	13,39
Calce	1,50
Magnesia	21,39
Acqua	7,38
	88,78

È probabile che tali schisti e clorituschisti siano il risultato dell'associazione o del miscuglio di talco

o clorite, giacchè non si trovano mai disgiunti, e da ciò la grande difficoltà di distinguerli gli uni dagli altri. I talcoschisti cloritosi sono i più ricchi in elementi accessorii.

I cloritoschisti sono frequenti con altri schisti cristallini e coi calcari cristallini nelle Alpi, nelle Alpi Apuane, in Corsica, in Egitto, verso la Nubia, in California, nella catena degli Alleghani, alla Nuova Olanda sotto forma cristallina laminare; nella contea di Galles, in Cornovaglia, nel centro della Francia, nei Pirenei, in Stiria, Tirolo, nell'Himalaya, al Capo di Buona Speranza, agli Stati Uniti, al Brasile sotto forma di cloritoschisti compatti. I cloritoschisti del Tirolo sono ricchissimi di svariati minerali, principalmente granati esormi, tormaline, ferro titanato, ferro magnetico ottaedrico.

CLORO (*chim. gen.*). — Corpo elementare non metallico, che fu scoperto nel 1774 da Scheele, che diedegli il nome di acido muriatico deflogisticato, perchè lo considerò come l'acido del sal comune (acido muriatico, acido cloridrico) a cui fosse tolto il flogisto. Onofrio Davy ne dimostrò la vera natura e lo denominò cloro, χλωρος, dal colore verde-giallo ch'esso possiede.

In natura non si riscontra mai in istato libero, perchè, quand'anche si avesse a sviluppare per qualche reazione speciale, tosto si combinerebbe con taluno de' corpi circostanti, per la sua grande tendenza alla combinazione. Lo stato comune in cui si trova è quello di cloruro, sia come cloruro d'idrogeno, od acido cloridrico, quale si trova nei vapori vulcanici, sia di cloruro metallico, tra cui è diffusissimo il cloruro di sodio e sale marino e sal gemma, mentre sono più o meno infrequenti i cloruri di potassio, calcio, magnesio, rubidio, cesio, mercurio, piombo, argento.

Per prepararlo ad uso chimico (per l'uso industriale si dirà altrove) si adoprano comunemente il perossido di manganese e l'acido cloridrico. Si polverizza il perossido di manganese, e si introduce in pallone di vetro (fig. 75). Il pallone porta un cannello di carica ed un altro per l'uscita del gas sviluppato, il secondo de' quali, piegato due volte ad angolo retto, entra col braccio più lungo in una bottiglia a tre gole pescando fino al fondo, questa porta in mezzo un cannello di sicurezza, nella terza gola un cannello di sviluppo, e nel fondo ha uno strato di acqua.

Si versa acido cloridrico pel cannello di carica in modo da coprire il perossido di manganese: si scalda blandamente per aiutare la reazione.

Quando occorra uno svolgimento prolungato di cloro, l'acido si aggiunge a poco a poco, finchè sia versata la quantità occorrente alla proporzione del manganese introdotto nel pallone.

Figura 75.

Il gas si lava nella bottiglia a tre colli, indi esce pel cannello di sviluppo e si raccoglie in campane, avvertendo che per bagno pneumatico non si usa il mercurio, perchè sarebbe subito attaccato, non l'acqua semplice, perchè si scioglierebbe in copia, ma una soluzione satura di sale da cucina, perchè il gas vi si scioglie più scarsamente che non acqua pura.

La reazione tra l'acido cloridrico ed il manganese è rappresentata dall'equazione:

$$MnO^2 + 4HCl = 2H^2O + MnCl^2 + Cl^2.$$

Alcuni sono d'avviso che tra il perossido di manganese e l'acido cloridrico succeda immediatamente una doppia decomposizione, per cui si formi il percloruro di manganese $MnCl^4$, il quale poi, per essere pochissimo stabile, si risolve in protocloruro ed in cloro. In certi laboratori si prescrive di estrarre il cloro da una mescolanza di una parte di perossido di manganese, ridotto in polvere fina, quattro parti di cloruro di sodio e due di acido solforico monidrato, che sia già diluito con egual peso d'acqua. Si usa l'apparecchio rappresentato di sopra e si aiuta la reazione col calore.

Con questo metodo lo sviluppo del cloro succede più regolarmente che non col precedente. La reazione viene espressa dall'equazione:

$$MnO^2 + 2NaCl + 2SO^4H^2 = SO^4Mn + SO^4Na^2 + 2H^2O + Cl^2.$$

Ma veramente la equazione data esprime il risultato finale, poichè da principio metà dell'acido solforico decompone il cloruro di sodio, ingenerando dell'acido cloridrico, il quale a sua volta reagisce col perossido di manganese, l'altra metà dell'acido solforico reagisce poi col protocloruro di manganese

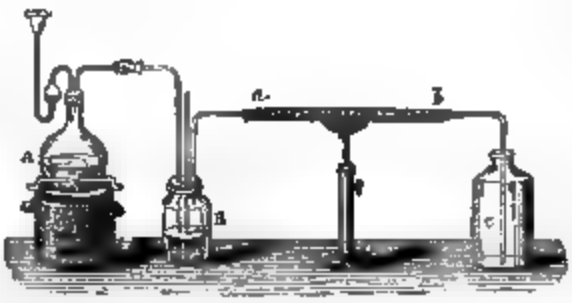
formatosi, d'onde solfato di manganese e nuovo acido cloridrico, il quale successivamente opera sopra altro perossido di manganese.

Da questo avviene che si possa preparare anche il cloro valendosi di una mescolanza in proporzioni equivalenti di acido cloridrico e di acido solforico sul perossido di manganese.

Si conoscono eziandio altri metodi per la preparazione del cloro, circa i quali sarà più opportuno che si discorra quando si parlerà de' metodi industriali usati per estrarlo.

Dicemmo che per raccogliere il gas cloro si adopera un bagno di acqua salata, ma il gas in tal caso rimane saturo di umidità; volendolo in istato secco, si disporrà un apparecchio come quello rappresentato dalla fig. 76. Abbiasi un palloncino A, contenente la mescolanza d'onde si deve sprigionare il gas cloro; sarà congiunto con una bottiglia di lavacro B, d'onde il gas passerà entro una canna orizzontale *ab*, piena di cloruro di calcio fuso ed in pezzetti, attraversata la quale andrà a sboccare nel fondo della bottiglia vuota C. Il cloro essendo specificamente più pesante, occuperà lo spazio inferiore della bottiglia, e vi si accumulerà di mano in mano scacciandone l'aria contenuta. Si vedrà che lo strato del gas va crescendo, e si giungerà ad un punto in cui tutto il vaso ne sarà pieno e perciò colorato di un giallo-verde. In allora si estrarrà lentamente il cannello di sviluppo e si chiuderà immediatamente l'orifizio della bottiglia con lastrina di vetro smerigliata, essendo pure smerigliato e piano l'orlo dell'orifizio. Un vaso che sia pieno di gas cloro ben secco e che rimanga ben chiuso può essere conservato lungo tempo per gli esperimenti occorrenti.

Figura 76.



Quando poi si voglia il così detto cloro liquido, in allora si farà passare il gas dalla bottiglia di lavacro entro due o tre bottiglie di Woolf, piene a due terzi di acqua distillata, e mantenute a temperatura poco al di sopra dei 10 centigradi. Gioverà anche che siano coperte con qualche mezzo, perchè rimangano all'oscuro, dacchè la luce eccita reazione tra gli elementi dell'acqua ed il cloro.

Il cloro, a temperatura e pressione normale, è un corpo gasoso, di colore giallo verdognolo e di odore forte ed irritante. Non è respirabile se non quando sia mescolato con grande quantità di aria, ed anche in tal caso provoca qualche irritazione nella mucosa bronchiale. Se alquanto concentrato, l'irritazione prodotta è vivissima ed accompagnata da tosse dolorosa ed ostinata; se poi il cloro è solo o misto con poc'aria, la gravità dei sintomi può procedere fino a l'emottisi. Le precauzioni, quando si prepara il cloro in copia o si lavora sul cloro, devono essere accuratissime, poichè avvenne non di rado che coloro i quali n'ebbero ad aspirare in quantità notevole ne contrassero delle lacerazioni agli organi respiratorii, di guarigione difficile e perfino di effetto mortale.

Non è un gas permanente, liquefacendosi per la pressione di 6 atmosfere di 0°, o per quella di 8 atmosfere e mezzo a 12°,5. Liquefatto, ha consistenza oleosa e color giallo, molta mobilità ed un peso specifico di 1,33, col punto di bollitura a —33°, 6, secondo le esperienze di Regnault. Loir e Drion affermano che il cloro sotto la pressione normale non si condensa nemmeno a —34°, occorrendovi un raffreddamento di —50°, il quale si ottiene soffiando aria attraverso l'acido solforoso liquido. Il cloro liquido, sottoposto a temperature bassissime, non si ebbe mai in istato solido, come succede dell'anidride carbonica. Il cloro gasoso ha la densità di 2,4482, secondo il Bunsen, ovvero di 2,4502, secondo il Regnault. La densità rispetto all'idrogeno è di 35,5.

Il cloro ha peso costante, con un calore specifico di 0,12099, ed un volume costante di 0,29645.

Possiede affinità gagliarda e si combina direttamente con molti corpi semplici, produce combustioni, scompone molti corpi composti, ecc. ecc. Le combinazioni dirette sogliono accompagnarsi da que' fenomeni fisici che avvengono nelle combustioni ossigeniche, e molte volte incominciano spontaneamente a temperatura ordinaria, e continuano con sviluppo notevole di luce e di calore. È adunque un comburente, ma non è combustibile per fatto proprio, dacchè per unirlo coll'ossigeno fa d'uopo di procedere per vie mediate. Tra i metalloidi agisce direttamente col solfo, col selenio, col tellurio, col fosforo, coll'arsenico, col boro, col silicio, rispetto ai metalli si può dire che li intacca tutti senza d'uopo d'intermezzo. Tra i metalloidi non si hanno che l'ossigeno, l'azoto ed il carbonio i quali rimangono non intaccati da esso, tranne dal caso in cui lo incontrino

in quello stato che comunemente si chiama stato nascente.

Circa all'idrogeno, il cloro gli si può combinare, essendo ambidue in istato libero, purchè influiscano alcune condizioni speciali. I due gas, a volumi eguali, a temperatura ordinaria, in piena oscurità possono rimanere mescolati indefinitamente senza effetto di combinazione, alla luce diffusa, ed anche alla luce artificiale moderata cominciano a combinarsi, e la loro combinazione si compie progressivamente.

Bunsen e Roscoe osservarono che, allorquando si espone alla luce di un becco di gas il misto di cloro e d'idrogeno, ottenuti per elettrolisi dall'acido cloridrico, la rapidità della combinazione cresce fino ad un termine massimo, e si mantiene costante per un'eguale intensità della luce. Una tenue quantità d'idrogeno eccedente o di ossigeno fanno abbassare il detto termine; nel rapporto, cioè, di 100 a 37,8 nel primo caso, e di 100 a 9,7 nel secondo per una proporzione di $^{5}/_{100}$ di ossigeno. Anche il cloro e l'acido cloridrico in eccesso affievoliscono la forza della combinazione. L'aggiunta poi di una mescolanza a volumi uguali di cloro e d'idrogeno non mai esposti alla luce del sole diminuisce l'intensità della combinazione del miscuglio primitivo quando già raggiunse il suo massimo.

Draper aveva affermato che la luce agisce separatamente sul cloro e sull'idrogeno per attivare la loro capacità alla combinazione. Ma Bunsen e Roscoe dimostrarono che tali asserzioni non corrispondono al vero.

Allorquando la luce diretta dei raggi solari, o la luce elettrica, o quella che si sviluppa dal magnesio in combustione, o dal solfuro di carbonio che arde nel bisulfuro di azoto venga a percuotere una mescolanza di cloro e d'idrogeno, la combinazione si compie immediatamente e con gagliarda detonazione, un corpo acceso e la scintilla elettrica producono il medesimo effetto.

Allorquando s'introduca in un recipiente pieno di gas cloro un cannello connesso con una sorgente d'idrogeno, e l'idrogeno che scaturisce dal cannello esca infiammato, la combustione continua con forza poco diversa di quella che avvenga nell'aria atmosferica, mentre svanisce il colore giallo-verde del cloro e il recipiente rimane pieno di gas acido cloridrico. Tale esperienza, che può tornare utile in un corso di lezioni, dimostra le qualità comburenti del cloro, come le dimostrano egualmente i fatti seguenti. Prendasi una spirale di ferro sottile con uno degli estremi scaldati a roventi, e s'immerga rapidamente nel cloro gazoso; vi seguiterà ad ardere con notevole sviluppo di luce e di calore. Lo stesso avverrebbe con spirale di rame e di ottone. Il fosforo gittato in atmosfera di cloro vi si accende immediatamente e brucia con fiamma; l'antimonio in polvere sottile, fatto cadere entro cilindro alto e pieno di cloro, vi si accende attraversando il gas e cade coll'apparenza di una pioggia di fuoco.

Idrato di cloro. — Dicemmo che il cloro è solubile nell'acqua, e tale soluzione porta il nome di acqua di cloro. Pelouze e Gay-Lussac determinarono la quantità di cloro che si scioglie nell'acqua a diverse temperature, e trovarono che un volume d'acqua assorbe:

	secondo Pelouze	secondo Gay-Lussac
0°	2,75—2,80	1,43
6°,5	»	2,08
8°	»	3,04
10°	2,75	3,00
12°	2,55	»
17°	»	2,37
30°	2,00—2,10	»
35°	»	1,61
40°	1,55—1,60	»
50°	1,15—1,20	1,19
70°	0,60—0,65	0,71
100°	»	0,15

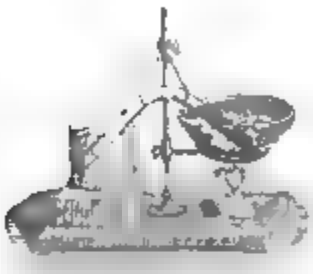
Dal prospetto qui riportato apparisce chiaramente che il massimo grado di solubilità del cloro nell'acqua è raggiunto alla temperatura di 8°.

Volendosi una soluzione satura, si farà arrivare il gas cloro lavato entro bottiglia piena a metà di acqua distillata, e quando si vede che l'assorbimento del gas è cessato, si prenda la bottiglia, si chiude con tappo smerigliato e si agita. Si rimoglie il tappo, si fa giungere nuovo gas nella bottiglia, si replica lo sbattimento, e così si ripete sino al punto che togliendo il turacciolo dopo avere agitata l'acqua col gas, si osserva che non vi si fa più il vuoto.

Il cloro nello sciogliersi si combina probabilmente coll'acqua, e il liquido rappresenta piuttosto una soluzione d'idrato di cloro, di quello che del cloro direttamente. Può ottenersi l'idrato di cloro cristallizzato introducendo in un recipiente di vetro una proporzione di acqua e di cloro, che corrisponda a 5 atomi della prima per un atomo della seconda. Chiudendo a smeriglio, e tenendo il vaso per più giorni a bassa temperatura e fuori della luce, si forma un composto di colore giallo pallido e trasparente, talvolta in massa cristallina arborescente, talvolta in aghi od in ottaedri romboidali. Si può ottenere l'effetto con più sollecitudine facendo giungere una rapida corrente di cloro nell'acqua, mantenuta fredda verso 0°: a poco a poco si depongono dei cristalli d'idrato di cloro, $Cl,5H^2O$. Si getterà la poltiglia su feltro a bassa temperatura, si spremerà fra carta bibula e s'introdurranno i cristalli disseccati in tubo di vetro

di grossa parete, che si chiuderà a lampada Faraday si valse dell'idrato di cloro per ottenere il cloro liquido, avendolo chiuso per tal uopo in tubo piegato a gomito come quello della fig. 77. Per riuscire nella reazione immerse nell'acqua a 39° la parte del tubo contenente il composto, e vide che la materia cristallina si liquefaceva e si divideva in due

Figura 77



strati liquidi, l'uno di un giallo carico di maggiore densità e che stava al fondo, l'altro di colore più chiaro e formato da una soluzione acquosa e satura di cloro. Se in allora s'immerge nel ghiaccio il braccio ò del tubo, il cloro liquido che è in a incomincia a bollire e si viene a condensare fra b e c, separandosi per tal modo dalla soluzione acquosa. Lo stesso tubo può servire indefinitamente a ripetere l'esperienza, poichè allorquando si toglie dall'acqua calda e si pone in un mezzo freddo, l'idrato di cloro si ricompone di nuovo e torna ad apparire cristallizzato.

Notammo in addietro che la soluzione di cloro esposta alla luce si decompone, in tal caso ponendola alla luce diretta si vede che il colore giallo-verde svanisce con rapidità, mentre si svolgono bollicine d'ossigeno, colla luce diffusa la reazione succede più lentamente. Il calore può produrre il medesimo effetto, dimodochè quando si fa giungere una mescolanza di gas cloro e di vapor d'acqua entro canna di porcellana scaldata al rovente, si raccoglie dell'acido cloridrico e dell'ossigeno libero. Alcuni chimici opinarono che la reazione tra l'acqua ed il cloro avvenga per diretta sostituzione del cloro all'ossigeno, dimodochè Cl^2 sottentri ad O in H^2O, dando origine a 2HCl, altri furono d'avviso che dapprima il cloro scomponga l'acqua in maniera da formare da un lato dell'acido cloridrico e dall'altro dell'acido ipocloroso

$$Cl^2 + H^2O = 2HCl + Cl^2O,$$

il quale, per essere poco stabile, si risolverebbe a una volta ne' proprii elementi, d'onde lo sviluppo dell'ossigeno libero.

La decomposizione dell'acqua di cloro può essere agevolata in modo singolare, ed a temperatura ordinaria e senza l'intervento della luce, quando si mescoli con un corpo avido di ossigeno, dimodochè ne avviene che il cloro si comporti come un corpo dotato di forte potere ossidante. Per esempio, l'acqua di cloro nell'acido solforoso e nell'acido arsenioso si scolora immediatamente e tutto il cloro si converte in acido cloridrico. La reazione è rappresentata dalle equazioni seguenti:

$$Cl^2 + 2H^2O + \underbrace{SO^2}_{\text{ac. solforoso}} = 2HCl + \underbrace{SH^2O^4}_{\text{ac. solforico}}$$

$$Cl^2 + 2H^2O + As^2O^3 \quad 4HCl + As^2O^5.$$

Schoenbein osservò che introducendo del nero di platino nella soluzione concentratissima di cloro si svolge ossigeno come per opera della luce; le spugne di rutenio e di rodio agiscono più gagliardamente, quella d'iridio è di minore efficacia.

Reazioni del cloro rispetto ai corpi composti. — Il cloro si combina direttamente con un certo numero di radicali composti minerali ed organici, e la luce aiuta od anche è il solo mezzo efficace per cui le combinazioni si compiono. Ad esempio, l'ossido di carbonio col cloro, cooperandovi la luce solare, dà origine al gas fosgeno $COCl^2$, l'anidride solforosa ingenera il composto SO^2Cl^2, l'etilene ed i suoi omologhi danno nascimento a $C^2H^4Cl^2$, la benzina formace $C^6H^6Cl^6$.

Colle materie organiche idrogenate, generalmente spesso o parte dell'idrogeno è tolto, atomo per atomo, onde si hanno quei prodotti di sostituzione che furono studiati con tanta cura da Laurent e Dumas. In questi casi l'idrogeno nascente rimane combinato col cloro in istato di acido cloridrico. Eccone due esempi

$$\underbrace{C^{13}H^{18}O^7}_{\text{salicina}} + Cl^2 = \underbrace{C^{13}H^{17}ClO^7}_{\text{clorosalicina}} + HCl$$

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{ac. acetico}} + Cl^6 = \underbrace{C^2HCl^3O^2}_{\text{ac. tricloracetico}} + 3HCl$$

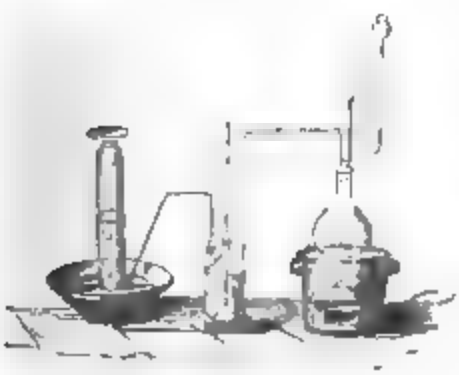
Al calore rovente il cloro toglie tutto l'idrogeno dalle materie organiche e rende libero il carbonio; anzi, secondo il Berthelot, l'azione del cloro a tal grado di calore fornisce un mezzo opportuno per togliere le ultime traccie d'idrogeno dal carbone di origine organica. Si può anzi fare un'esperienza nelle lezioni di tale proprietà del cloro. Si prenda una candelina di cera col lucignolo un po' grosso, si accenda e s'introduca in un recipiente pieno di cloro gaseoso, la fiamma continuerà ad ardere rossiccia e fuliginosa, mentre si deporrà sulle pareti interne del vaso una quantità copiosa di nero-fumo.

Sulle materie organiche colorate e puzzolenti il

cloro opera o come decolorante o come disinfettante, e ciò o perchè ne sottrae dell'idrogeno per sostituzione, o perchè coll'intervento dell'acqua v'induce effetti di ossidazione. Da tali proprietà si trasse utilissimo partito per decolorare le fibre vegetali e per risanare le case ed i luoghi infetti, come sarà trattato altrove coi debiti particolari.

È anche per la sua gagliarda affinità verso l'idrogeno che scompone l'ammoniaca svolgendone azoto od anche il cloruro ammonico. L'esperienza che si eseguisce coll'ammoniaca riesce vivacissima. A tal uopo si dispone un apparecchio come nella fig. 78: dal palloncino si svolge il cloro ed entra a gorgogliare nella bottiglia a tre gole contenente una soluzione concentrata di ammoniaca; le bolle del cloro

Figura 78



danno reazione al vivo da mandare lampi di luce mentre succede un'effervescenza gasosa di azoto che si sviluppa e si raccoglie nel bicchiere ed idrico pieno di acqua e capovolto in un catino. In questa esperienza occorre che l'ammoniaca sia costantemente in sovrabbondanza, perchè, se il cloro viene a predominare, si combinerebbe anche coll'azoto in nascimento, ingenerando del cloruro d'azoto, che è un liquido pericolosissimo, per la facilità onde scoppia violentemente al minimo tocco.

Il cloro gasoso condotto a temperatura elevata sugli ossidi metallici li scompone con formazione di cloruro e sprigionamento di ossigeno. Certi ossidi metallici sono perfino intaccati a temperatura ordinaria, caso nel quale l'ossigeno nascente si unisce con porzione di cloro, dando origine ad acido ipocloroso. Tale è il caso del biossido di mercurio e degli ossidi alcalini e terrosoalcalini.

In contatto dei solfuri metallici produce pure spostamento di solfo e formazione di cloruro di solfo, in contatto dei bromuri, ioduri e fluoruri produce similmente decomposizione scacciando il bromo, l'iodio e il fluoro, specialmente se aiutato dalla temperatura, e dando origine a' cloruri coi radicali metallici.

Peso atomico del cloro. — Il cloro ha per simbolo Cl e per peso atomico 35,5, dato che l'idrogeno si rappresenti con 1. Per determinarne il peso atomico si procede per una serie di operazioni le quali ora si verranno descrivendo.

1° Berzelius dedusse il peso atomico dal cloruro di potassio rispetto a quello dell'ossigeno, desumendolo dalla decomposizione di una data quantità di clorato di potassa, per cui l'ossigeno rimane eliminato, e si ottiene a residuo fisso il cloruro di potassio. Si prende il clorato e si scalda a rovente, finchè tutto l'ossigeno sia sviluppato. È un operazione che dev'essere condotta con molte cautele, 1° perchè, se la temperatura non fu abbastanza elevata, una porzione di ossigeno potrebbe non essere svolta, 2° perchè una parte del cloruro prodotto potrebbe essere trasportata meccanicamente dal gas che si sprigiona, e 3° anche perchè, inalzando di troppo il calore, un po' di cloruro potrebbe vaporizzare. Altri, in cambio di calcinare il clorato, lo decomposero coll'acido cloridrico, indi ridussero a secco il cloruro formato e lo calcinarono. Dalle quantità rispettive dell'ossigeno e del cloruro di potassio conseguiti nella decomposizione fu dedotto il peso atomico del cloro, partendo dalla proporzione O^3 : KCl = 48 : x. Ecco i numeri ottenuti da Berzelius e da altri sperimentatori.

	Berzelius	Marignac	Penny	Maumené	Stas
O^3	39,150	39,161	39,177	39,209	39,154
KCl	60,850	60,839	60,823	60,791	60,846
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Peso atomico di KCl. .	74,606	74,575	74,520	74,424	74,50

2° Fu preso un atomo di cloruro di potassio e precipitato con un sale di argento. La determinazione della quantità di cloruro d'argento prodotta da un atomo di cloruro di potassio fa conoscere il peso atomico del cloruro d'argento. Ora, quando si sappia il peso dell'argento che fu sciolto nell'acido nitrico e la quantità del cloruro occorrente per precipitarlo, il peso atomico del cloruro d'argento rimane trovato. 100 parti di cloruro di potassio precipitato col nitrato d'argento diedero di

	Berzelius	Marignac	Maumene
Cloruro d'argento	192,4	192,35	192,75

Partendo poscia da un dato peso d'argento disciolto nell'acido nitrico, e cercando la quantità di cloruro di potassio occorrente per precipitarlo, si ha il peso atomico dell'argento. 100 p. di questo metallo furono precipitate da

	Marignac	Stas
Cloruro di potassio. . .	69,002	69,103

Onde la proporzione

100 di Ag : 69,103 di KCl = x di Ag : 74,59 di KCl

$$x = \frac{100 \times 74,53}{69,103} = 107,94 \text{ (Stas)}$$

3° Si prende un dato peso d'argento e si trasforma in cloruro, o per mezzo di una corrente di gas cloro a temperatura elevata, ovvero si scioglie nell'acido nitrico e si precipita coll'acido cloridrico.

Essendo già noto il peso atomico del cloruro d'argento, e quanto dello stesso cloruro sia prodotto da un dato peso d'argento, si stabilirà la proporzione d'onde potevasi dedurre per differenza il peso del cloro.

Dalla combinazione diretta del cloro con un dato peso d'argento puro fu trovato, per 100 parti di questo.

	Berzelius	Marignac	Penny	Maumené	Stas	Dumas
AgCl	132,75	132,73-132,84	132,84	132,73	132,845	132,881

d'onde la proporzione:

100 di Ag : 132,881 di AgCl . 108 di Ag . x

$$x = \frac{108 \times 132,881}{100} = 143,511 \text{ di cloruro d'argento,}$$

ma 143,511 di AgCl — 108 di Ag = 35,5 Cl;

dunque il peso atomico del cloro risponde a 35,5, essendo quello dell'argento stabilito in 108.

Deville studiò la facoltà a dissociarsi dell'acido cloridrico a temperatura elevata, e trovò che si riesce a separarlo ne' suoi elementi qualora si introduca per canna di porcellana a 1500°, indi passi in canna di argento amalgamato, a tenuta a 10°. La dissociazione avvenne dacchè si formò del cloruro di argento e del tricloruro di mercurio. Così pure lo ottenne dissociato tenendolo in eudiometro sul mercurio, e scoccandovi per mezzo la scintilla dell'apparecchio di Ruhmkorff per 320 ore continue.

Per manifestare quantità estremamente di cloro libero od attivo si adopera la colla d'amido coll'ioduro di potassio. Il cloro separa l'iodio dall'ioduro, questo agisce sull'amido e lo colora.

Vogel esaminò di confronto la carta d'amido ioduro che serve a tale effetto; la soluzione di amido conservata col cloruro di zinco, proposta da Gelis, e la soluzione, pure di amido, conservata col cloruro di sodio, che fu indicata da Mohr. Gli risultò che il primo mezzo non è molto squisito, poichè cessa di palesare il cloro quando il liquido non ne contenga più che $^1/_{100000}$, mentre quelli di Mohr e di Gelis ne danno contrassegno quando la proporzione sia già ridotta ad $^1/_{500000}$.

La soluzione di amido, o col metodo di Mohr o con quello di Gelis, contiene anche un ioduro disciolto, nella prima vi è ioduro di potassio, nell'altra ioduro di zinco, ed è più stabile. Aggiungeremo che il reattivo di Gelis si prepara con 5 grammi di amido, 20 gr. di cloruro di zinco e 100 gr. di acqua. Si fa bollire per un'ora, indi, dopo freddata, le si aggiungono 2 gr. d'ioduro di zinco, e si diluisce fino al litro.

CLORO (COMBINAZIONI DEL) **COI METALLOIDI** (*chim. gen.*). — Trattando del cloro fu notato come facilmente si combini coi metalloidi, con taluno a temperatura ordinaria, con altri a mandolo il calore. Di tali combinazioni, secondo l'ordine tenuto in quest'Opera, si tiene discorso nel trattare di ciascun metalloide in particolare, come si può vedere per l'arsenico, vol. II, pag. 531; per l'azoto a pag. 863 dello stesso volume, e il simile si replichi pel boro e pel carbonio nel volume 3°. In questo luogo non ci occuperemo che della combinazione dell'idrogeno col cloro, essendochè la storia dell'acido cloridrico si connette troppo da vicino con quella del cloro medesimo.

Acido cloridrico. — Fu detto primitivamente acido muriatico e poscia acido idroclorico, nome che si usa anche al presente promiscuamente con quello di cloridrico.

L'acido cloridrico fu scoperto da Priestley nel 1772, in natura si riscontra libero nei vapori delle eruzioni vulcaniche ed in soluzione in qualche acqua raccolta in qualche crepaccio nei loro declivi. Fu riscontrato ancora nella proporzione di 1 a 2 per 1000 in certe sorgenti dell'America meridionale, che traggono la loro origine da terreni di formazione vulcanica.

L'acido cloridrico si prepara tanto per uso dei laboratori quanto per bisogni dell'industria. Per l'uso dei laboratori e per certe reazioni si ottiene o gassoso o disciolto nell'acqua, valendosi a tal uopo del cloruro di sodio o sale da cucina e dell'acido solforico monidrato. Si prende il sale da cucina, si polverizza, e si espone al calore od in cassola di porcellana od in padella di terra, affine di scacciarne l'acqua d'interposizione facendolo decrepitare, indi si

fonde in crogiuolo di terra per decomporre la materia organica che suole contenere, e si versa su lastra polita di ferro, ove si solidifica. Volendosi un prodotto puro, occorre che il cloruro di sodio sia stato lavato precedentemente con acqua satura del medesimo, per togliere gli altri sali che l'accompagnassero, ed che nello scaldarlo si spinga abbastanza alto il calore per decomporre le materie organiche che vi fossero frammiste.

Volendolo in stato gasoso, se ne introduce una certa quantità in pallone di vetro (fig. 79) e vi si sovraversa un egual peso di acido solforico concentrato, privato precedentemente dei prodotti nitrosi che suole contenere. Il pallone dev'essere di capacità sufficiente perchè la materia non trabocchi nella prima effervescenza, dacchè l'acido solforico attacca subito il cloruro di sodio e ne svolge dell'acido cloridrico.

Figura 79.

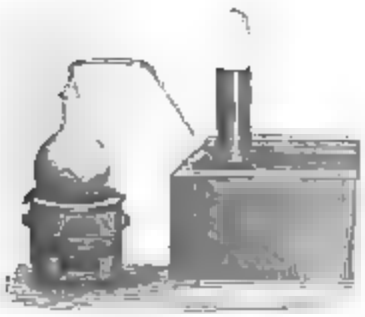
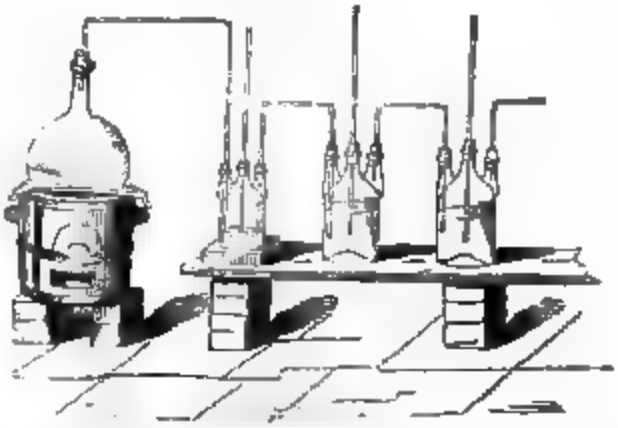


Figura 80.



Ma la reazione a poco a poco va sedando, e in allora si scalda blandamente con qualche carbone nel fornello per accelerarla. L'equazione seguente ne esprime il semplice andamento

$$NaCl + SH^2O^4 = SNaHO^4 + HCl.$$

Essendo il gas cloridrico solubilissimo nell'acqua, si deve raccogliere in campana con apparecchio idrargiro-pneumatico, avendosi più campane piene di mercurio, per sostituirle alle prime, finchè si arrivi a un punto in cui il gas raccolto nell'ultima si sciolga nell'acqua senza residuo gasoso. Volendosi l'acido cloridrico liquido ossia disciolto nell'acqua, si farà uso dell'apparecchio di Woulf (fig. 80), in cui la prima bottiglia conterrà poc'acqua pel lavacro del gas cloridrico, mentre nelle seguenti si verserà dell'acqua a meno di $^2/_3$ dell'altezza. Le bocce, come si vede dalla figura, portano in mezzo un cannello di sicurezza; comunicano per via di cannelli conduttori, di cui il braccio più lungo deve stare immerso per alcuni millimetri soltanto sotto il pelo dell'acqua. La ragione di quest'avvertenza sta in ciò, che il gas cloridrico, non appena è in contatto dell'acqua, vi si scioglie e forma un liquido più denso che tosto scende al fondo della bottiglia, mentre segue a saturare l'acqua che non è ancora satura. La reazione s'incomincia a freddo e si lascia progredire finchè si vede rallentata; in allora si riattiva con qualche carbone acceso che si colloca nel fornello.

Qualora si debba operare con quantità piuttosto cospicue di materiali ed in pallone ampio, farà d'uopo che il sale marino, già stato fuso, sia rotto in pezzetti non troppo piccoli, perchè, se fosse polveroso, la reazione prima riuscirebbe troppo violenta, la massa si gonfierebbe e ne succederebbe facilmente il trabocco. Siccome poi tornerebbe facile, quando si spinge il calore verso la fine della reazione, che si sviluppassero vapori di acido solforico, qualora questo fosse in sovrabbondanza, perciò è buon consiglio di attenersi a proporzioni un po' minori di quelle che abbiamo date per preparare l'acido cloridrico gasoso, e valersi, cioè, di 5 parti d'acido solforico per 6 parti di cloruro di sodio calcinato.

L'acido cloridrico può essere ingenerato anche per altre maniere, delle quali accenneremo solo come di un dato storico. Può formarsi, cioè, dalla combinazione diretta del gas cloro col gas idrogeno, dalla decomposizione dell'acido solfidrico operata dal cloro col concorso dell'umidità o della luce o di una temperatura elevata, dalla decomposizione di certi cloruri posti in contatto dell'acqua, od a freddo o per ebollizione, come sarebbero i cloruri di fosforo e quelli di solfo, di boro, di silicio, d'antimonio, di alluminio, di magnesio, dell'ossicloruro di carbonio e dell'acido cloro-solforico. Può formarsi ancora tra il cloro e gl'idrogeni fosforati ed arsenicati; tra il cloro e molte sostanze organiche con accompagnamento di

sostituzione clorica nella molecola organica. Talvolta risulta eziandio dall'azione dell'idrogeno, a temperatura elevata, sopra certi cloruri metallici, come, per es., quello di nicciolo, che in tal caso formano del nicciolo libero e del gas acido cloridrico.

Il gas acido cloridrico è incolore, di odore forte e pungente e di sapore e reazione acidissimi. Non può essere respirato, per l'azione distruttiva che possiede, specialmente quando forma atmosfera da solo, od è misto con poca quantità di aria. La sua densità rispetto a quella dell'aria fu trovata di 1,27 da Biot e Gay-Lussac, il calcolo avrebbe dato 1,265. Quando viene in contatto dell'aria produce immediatamente un fumo denso, perchè ne assorbe l'umidità, colla quale si combina. Non è combustibile e spegne i corpi già in combustione. Sotto la pressione di 40 atmosfere si liquefà a temperatura di 10°, ed ha l'aspetto di un liquido incolore e mobile, della densità di 1,27, debolmente conduttore dell'elettrico. Fino ad ora non si ottenne in istato solido.

La sua solubilità nell'acqua è talmente gagliarda che, quando si porta una campanella piena del gas puro in catino d'acqua e si schiude, l'acqua vi si precipita dentro con tal forza da rompere il fondo della campanella capovolta. La proporzione del gas cloridrico che può sciogliersi nell'acqua a 0° corrisponde a 480 volumi del gas per uno di acqua.

Roscoe e Dittmar studiarono la solubilità del gas acido cloridrico nell'acqua, secondo varie condizioni, ed osservarono che, conforme alla legge di Henry, a temperatura costante la solubilità cresce lentissimamente colla pressione. Trovarono che una parte dell'acido a temperatura di 0° rimane discioltà indipendentemente dalla pressione, poichè, facendo passare per lungo tempo una corrente di aria secca, il liquido finisce per ritenere 0,33 di acido per 1,00 di acqua, come quantità costante.

Sia P la pressione del gas (meno la tensione del vapore di acqua), e G la quantità di acido disciolto in un gramma di acqua a 0°, si ha

P.	G.	P.	G.
0,06	0,613	0,50	0,882
0,15	0,686	0,90	0,844
0,30	0,738	1,00	0,856

Rispetto alla temperatura ed avendosi la pressione normale di 0m,760, chiamando t la temperatura, un gramma di acqua assorbe

t.	G.	t.	G.
0	0,825	32	0,665
4	0,804	36	0,649
8	0,783	44	0,618
12	0,762	48	0,603
16	0,742	52	0,589
20	0,721	56	0,575
24	0,700	60	0,561
28	0,682		

Allorquando si pone a bollire non si sviluppa che una parte del gas cloridrico disciolto, dachè si giunge ad un dato punto in cui il liquido acido dalla storta si conserva di composizione costante, la quale, secondo il Bineau, corrisponde alla formola

$$HCl,8H^2O$$

Quest'acido, tenuto per lungo tempo nell'aria secca, si concentra e si riduce alla composizione $HCl,6H^2O$.

Roscoe e Dittmar osservarono che la composizione dell'acido liquido risultante dall'ebullizione, come residuo, è diversa, a norma che diversifica la pressione, di modo che la quantità di acido che la soluzione ritiene ad una data pressione e temperatura è uguale a quella che vi rimane allorchè vi si fa passare una corrente di aria secca alla stessa temperatura. Ne consegue che fra il gas cloridrico e l'acqua esiste un'attrazione più gagliarda che non sia tra l'acqua e gli altri gas, quantunque non si possa ammettere il fatto di una vera combinazione chimica, poichè in allora dovrebbesi pure ammettere che per ogni mutamento di temperatura dovesse sussistere un idrato speciale.

Ure pubblicò una tavola in cui sono designate le proporzioni di acido cloridrico gassoso contenuto nell'acido cloridrico liquido, preso a diversi gradi di densità. L'acido che fu preso come punto di partenza aveva la densità di 1,20.

Peso specifico	Quantità di ac. cloridrico gassoso per 100	Quantità di cloro per 100	Corrispondenza della densità coi grad. dell'areometro di Baumé
1,2000	40,777	39,675	24,5
1,1982	40,369	39,278	24
1,1964	39,961	38,882	
1,1946	39,554	38,485	
1,1928	39,146	38,089	24—23
1,1910	38,738	37,692	
1,1893	38,330	37,296	
1,1875	37,923	36,900	
1,1857	37,516	36,503	
1,1840	37,108	36,107	23—22
1,1822	36,700	35,707	
1,1802	36,292	35,310	
1,1782	35,884	34,913	
1,1762	35,476	34,517	
1,1741	35,068	34,121	22—21
1,1721	34,660	33,724	
1,1701	34,252	33,328	
1,1681	33,845	32,931	
1,1661	33,437	32,535	
1,1641	33,029	32,136	21—20
1,1620	32,621	31,746	
1,1599	32,213	31,343	

Peso specifico	Quantità di ac. cloridrico gassoso per 100	Quantità di cloro per 100	Corrispondenza della densità coi gradi dell'areometro di Baumé
1,1578	31,805	30,946	
1,1557	31,398	30,550	20—19
1,1536	30,990	30,153	
1,1515	30,582	29,757	
1,1494	30,174	29,361	
1,1473	29,767	28,964	19—18
1,1452	29,359	28,566	
1,1431	28,951	28,171	
1,1410	28,544	27,772	
1,1389	28,136	27,376	
1,1369	27,728	26,979	18—17
1,1349	27,321	26,583	
1,1328	26,913	26,186	
1,1308	26,505	25,789	
1,1288	26,098	25,392	17—16
1,1267	25,690	24,996	
1,1247	25,282	24,589	
1,1226	24,874	24,202	
1,1206	24,466	23,805	16—15
1,1185	24,088	23,408	
1,1164	23,650	23,012	
1,1143	23,242	22,615	
1,1123	22,834	22,218	15—14
1,1102	22,426	21,822	
1,1082	22,019	21,425	
1,1061	21,611	21,028	
1,1041	21,203	20,632	14—13
1,1020	20,796	20,235	
1,1000	20,388	19,837	
1,0980	19,980	19,440	
1,0960	19,572	19,044	13—12
1,0939	19,165	18,647	
1,0919	18,757	18,250	
1,0899	18,349	17,854	
1,0879	17,941	17,457	12—11
1,0859	17,534	17,060	
1,0838	17,126	16,664	
1,0818	16,718	16,267	
1,0798	16,310	15,870	11—10
1,0778	15,902	15,474	
1,0758	15,494	15,077	
1,0738	15,087	14,680	
1,0718	14,679	14,284	10—9
1,0697	14,271	13,887	
1,0677	13,863	13,490	
1,0657	13,460	13,094	
1,0637	13,049	12,697	9—8
1,0617	12,641	12,300	
1,0597	12,233	11,903	
1,0577	11,825	11,506	
1,0557	11,418	11,109	8—7
1,0507	11,010	10,712	
1,0517	10,602	10,316	

Peso specifico	Quantità di ac. cloridrico gassoso per 100	Quantità di cloro per 100	Corrispondenza della densità coi gradi dell'areometro di Baumé
1,0497	10,194	9,919	
1,0477	9,786	9,522	6—5
1,0457	9,379	9,125	
1,0357	8,971	8,729	
1,0337	6,932	6,745	
1,0318	6,524	6,348	5—4
1,0298	6,116	5,951	
1,0279	5,709	5,554	
1,0259	5,301	5,158	4—3
1,0239	4,893	4,762	
1,0220	4,486	4,365	
1,0200	4,078	3,968	
1,0180	3,670	3,571	3—2
1,0160	3,362	3,174	
1,0140	2,854	2,778	
1,0120	2,447	2,381	
1,0100	2,039	1,984	2—1
1,0080	1,631	1,588	
1,0060	1,224	1,191	
1,0040	0,816	0,795	1—0
1,0020	0,408	0,397	

Edmondo Davy determinò esso pure la quantità di acido cloridrico contenuto in 100 dell'acido acquoso, trovandone il corrispondente peso specifico, per cui coll'areometro si può desumere quanto di acido anidro si contenga in una data soluzione del medesimo. Le esperienze furono eseguite alla temperatura di 25 centigradi.

Peso specifico	Acido cloridrico per 100	Peso specifico	Acido cloridrico per 100
1,21	42,43	1,10	20,20
1,20	40,80	1,09	18,18
1,19	38,38	1,08	16,16
1,18	36,36	1,07	14,14
1,17	34,34	1,06	12,12
1,16	32,32	1,05	10,10
1,15	30,30	1,04	8,08
1,14	28,28	1,03	6,06
1,13	26,26	1,02	4,04
1,12	24,24	1,01	2,02
1,11	22,22		

L'acido cloridrico non è decomposto dal calore; reagisce sui metalli a temperatura più o meno elevata, con isviluppo d'idrogeno e formazione di cloruro metallico; cogli ossidi metallici ingenera acqua ed il cloruro corrispondente al radicale dell'ossido intaccato. Si può combinare direttamente

nell'ammoniaca, nelle ammine, negli alcaloidi, e dà origine a sali cristallizzabili, come pure si unisce con certi carburi d'idrogeno non saturi, come l'etilene, l'essenza di trementina ed altri oli essenziali idrocarburati, producendo dei cloruranti ora solidi, ora liquidi. Cogli ossidanti tende a scomporsi svolgendo cloro libero, ciò fa cogli acidi nitrico, cloroso, cromico; i perossidi metallici reagiscono con esso normalmente e si ha spregionamento di cloro, come, per esempio, il perossido di manganese. Il perossido di piombo (ossido puliceo) dapprima reagisce per doppia decomposizione, onde se ne ha perclorato di piombo ed acqua

$$PbO^2 + 4HCl = 2H^2O + PbCl^4,$$

poscia il perclorato piombico formatosi si scompone, rendendosi in cloruro $PbCl^2$ e cloro libero (Sobrero e Selmi). Probabilmente col perossido di manganese ed altri perossidi succede l'egual cosa, in quanto che si ingenera nel principio un perclorato metallico, il quale immediatamente si decompone.

Ad altissime calore si dissocia debolmente, tanto che scaldandolo in istato di gas a 1500°, in contatto dell'argento, fornì appena qualche centimetro cubo d'idrogeno e pochissimo di cloruro d'argento.

Quando è liquido ed anidro attacca il potassio, il sodio, lo stagno ed il piombo senza svolgimento di gas, non agisce sul magnesio, sullo zinco sul ferro, sulla calce, sui solfuri metallici e certi carbonati (Gore).

Condotto in corrente gassosa, e secca, nell'apparecchio solido a temperatura di — 22°, rimane assorbito, con formazione di due liquidi, l'uno dei quali bolle a — 50°, ed è l'acido cloroazotico di Gay-Lussac, mentre l'altro bolle a + 5°, ed ha una composizione che corrisponde alla formola AzO^2Cl.

Pure in corrente gassosa, misto con aria ed ossigeno, ed attraversando la pomice in istato di incandescenza, si adoppia il cloro libero e idrogeno che si combina coll'ossigeno e produce dell'acqua.

Gassoso e secco, condotto sull'anidride solforica, gli si combina ingenerando un liquido fumante all'aria, il quale per l'intervento dell'umidità svolge acido cloridrico, poichè l'acqua assorbita converte l'anidride solforica in acido solforico monoidrato, il quale non possiede affinità verso il suddetto.

Quando è in soluzione acquosa concentrata, a freddo a 0° assorbe il cloro in quantità, senza che si formi idrato di cloro cristallizzato, fatto che fece supporre al Milon che si abbia il composto HCl^3.

Quando si fanno seccare il prodotto della corrente di soluzione entro un atmosfera di gas acido cloridrico contenuto in campanella capovolta sul mercurio, non si vede che una debole diminuzione di volume, dopo lungo tempo, mentre appare del bicloruro di mercurio sul metallo, nella superficie che attacca la bocca della campanella. Se il gas è attraversato dall'arco voltaico che scaturisce da fili di ferro, o riceve una spirale di ferro candente, si scompone rapidamente ma non completamente, si svolge idrogeno, si produce cloruro di ferro, e il volume del gas rimane diminuito fino alla metà.

L'acido cloridrico in soluzione acquosa forma un liquido scolorito quando è puro, fumeggia se concentrato, si lascia scomporre facilmente purchè dell'a densità di 1,148 dalla corrente metallica in cloro ed idrogeno, agisce anche a freddo su parecchi metalli ed ossidi metallici, sviluppando idrogeno con primi, formando acqua con secondi, ed ingenerando sempre un cloruro cogli uni e cogli altri; decompone i carbonati, scioglie i fosfati insolubili, riducendoli in fosfati acidi, aggredisce molti minerali, sciogliendoli per intero o parzialmente, onde si adopera di operare nell'analisi mineralogica.

Sulle sostanze organiche agisce, alterandole, quando sia gassoso ed in soluzione satura. Talvolta le annerisce, tal altra le ingrossa e le spappola, tanto che finisce per disgregarle. Da ciò deriva che le fibre vegetali che siano state immerse o bagnate con acqua contenente acido cloridrico, se pongansi a seccare senza previa neutralizzazione di esso, rimangono come corrose, prive di tenacità, perchè durante la disseccazione l'acqua svapora, l'acido si va concentrando, e giunto a un dato termine, diviene corrosivo, e ne fu fatta un'applicazione industriale per suddividere le fibre del legno.

Rispetto ai tessuti organici viventi esplica azione pernicciosa, irrita la cute, indi la mucosa, nelle vie digerenti produce pure irritazione, mentre ne intacca la membrana interna, arrecando la morte come potente corrosivo. Nemico eziandio alla vegetazione, ne lungh per cui si spande in copia e di continuo interlisce le campagne, distruggendone non solo le piante arboree, ma perfino le erbacee.

Quando si debba determinare il quantitativo di acido reale contenuto in un acido acquoso di forza ignota, si può procedere con un metodo molto semplice, il quale consiste nel immergervi, dopo di averne diluita una data quantità, un pezzetto cubico di carbonato di calce perfettamente puro, lasciarvelo fino a cessazione di qualunque effervescenza, indi toglierlo, lavarlo più e più volte, seccarlo e pesarlo. La diminuzione di peso darà a conoscere quella dell'acido cloridrico reale che esisteva libero nel liquido, la quale si desumerà dalla relazione tra il peso atomico del carbonato di calce, quello dell'acido cloridrico, con P, peso di cui diminuì il cubo di marmo

$$36,5 \text{ st. di } CHl : 100 \text{ st. di } CaCO^3 :: P : x$$

Acido cloridrico commerciale e sue impurità, modo di purificarlo. — Quando occorra dell'acido cloridrico in certa copia e si pretenda di valersi, a

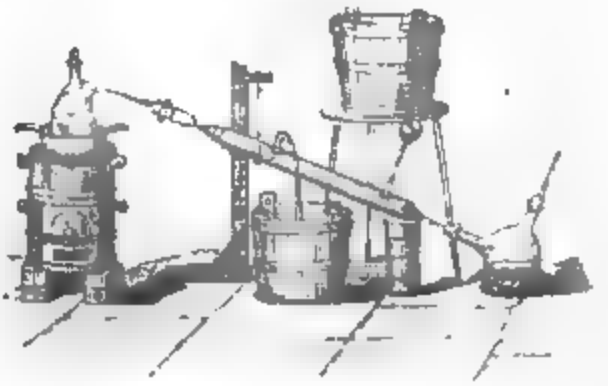
risparmio di spesa, di quello del commercio, fa d'uopo purificarlo, tranne che non si tratti di operazioni in cui le impurezze non apportino nocumento. L'acido commerciale suole contenere *acido solforico, acido solforoso, solfato di soda, cloruro di ferro, cloro libero, cloruro d'arsenico*. Giova dapprima che si cerchi quali siano tra le sostanze eterogenee quelle che sono contenute nell'acido, affine di usare i metodi più appropriati per la purificazione.

L'*acido solforico libero* si riconosce 1° dal precipitare i sali di barita che fa l'acido cloridrico, 2° dal lasciare un residuo che annerisce prontamente lo zucchero quando si pone a svaporare lentamente tale residuo, scaldato forte entro storta, fornisce uno stillato denso come l'olio, e che si scalda mescolandolo con acqua, e precipita i sali baritici.

L'*acido solforoso* si svela in più maniere. 1° si deve prendere una parte dell'acido cloridrico, versarlo in palloncino, gettarvi pezzetti di carbonato di calce, fare che il gas gorgogli in bottiglietta contenente soluzione di acido cromico o di bicromato di potassa: se vi ha dell'acido solforoso, è trasportato dall'acido carbonico a sciogliersi nella soluzione cromica, che fa passare dal rosso al verde, perchè agisce riduttivamente sull'acido cromico; 2° si procede come fu esposto, tranne che si fa gorgogliare il gas in soluzione di permanganato di potassa, il quale si scolora quando vi sia dell'acido solforoso; 3° si mesce dell'acido nitrico al cloridrico e si scalda blandamente, poi si assaggia con sale baritico: precipita del solfato di barita, per l'acido solforoso che l'acido nitrico trasformò in solforico; 4° si immerge una lastrina di rame tersa nell'acido cloridrico: se vi si contiene dell'acido solforoso, il metallo annerisce per formazione di solfuro.

Il *cloro* si ravvisa dall'odore clorato dell'acido, e più dalla facoltà che questo possiede di sciogliere l'oro, quando si dibatte con foglioline del metallo, o di scolorare il solfato di indaco, o di intorbidare quando gli si aggiunga della soluzione limpida di acido solfidrico.

Figura 81.



L'*arsenico* vi si riconosce dal precipitato giallo che v'induce l'acido solfidrico quando v'è aggiunto e fatto digerire in recipiente ben chiuso; e più ancora dall'idrogeno arsenifero che produce nel reagire sullo zinco, e dopo diluito con acqua, valendosi, per la reazione, dell'apparecchio di Marsh.

Il *cloruro di ferro* vi si riconosce dal colore giallognolo dell'acido, e più dello svaporarlo a blando calore, quasi a secco, diluire il residuo e sperimentarlo con prussiato giallo di potassa: si forma un bel precipitato azzurro.

Il *solfato di soda* vi si scopre prendendo una certa quantità dell'acido cloridrico, svaporandolo a secco, ripigliando il residuo con acqua e facendolo concentrare: il solfato di soda dapprima cristallizza, indi sfiorisce. Rudissrioglendolo e saggiandolo con cloruro di bario dà un precipitato bianco, e coll'antimoniato di potassa un precipitato che è pure scolorito.

Volendolo purificare dagli acidi solforoso e solforico e sali fissi, si comincierà dal farvi gorgogliare qualche bollicina di cloro per trasformarne l'acido solforoso in solforico, poi vi si verserà cloruro di bario a precipitare l'acido solforico, si lascierà in riposo e si decanterà dalla posatura. Si passerà indi a distillarlo entro storta a bagno di sabbia, disposta come nella figura 81, da prima scaldando a fuoco moderato e crescendo in seguito. In sul principio si svolge gas cloridrico che si farà sciogliere nell'acqua della bottiglia posta in ultimo; posteriormente passerà acido cloridrico acquoso e liquido che si raccoglierà nel collettore, ed a tal punto si abbasserà la bottiglia in modo che il canoello non tocchi l'acqua. L'acido ottenuto non conterrà che, forse, qualche traccia di cloro libero.

Se l'acido commerciale contenesse arsenico, in allora converrebbe depurarlo come fu già descritto nel vol. 2° di quest'Opera a pag. 565.

Quanto alle combinazioni del cloro col *bromo, iodio, solfo, selenio, tellurio, fosforo, arsenico, antimonio*, ecc., vedi le rispettive rubriche in cui si tratta dei composti che i suddetti formano con altri metalloidi.

CLORO (COMPOSTI OSSIGENATI DEL) (*chim. gen.*).

Il cloro non si combina direttamente coll'ossigeno se non allorquando lo incontra in istato nascente, e quando gli è combinato tende facilmente a separarsene, di guisa che i composti che ne ingenera sono di poca stabilità. È curioso

da notare come i più stabili tra di essi siano quelli in cui l'ossigeno è accumulato in proporzione maggiore, e più propendono a decomporsi gli altri in cui l'ossigeno è diminuito.

Diamo la nota dei composti ossigenati del cloro conosciuti fino al presente

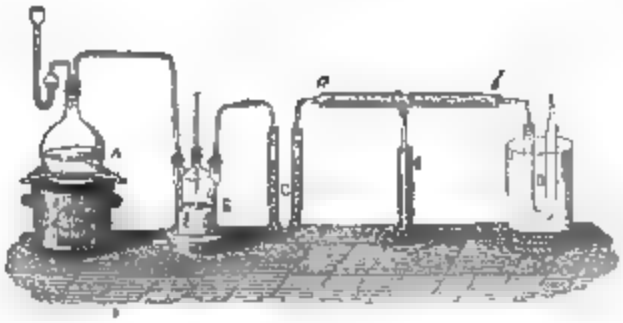
Anidride ipoclorosa	Cl^2O
Acido ipoclorosa	$ClHO$
Anidride clorosa	Cl^2O^3
Acido clorico	$ClHO^3$
Acido perclorico	$ClHO^4$
Ossido ipoclorico	Cl^2O^4
Euclorina	Cl^6O^{13}

Le anidridi si decompongono con iscoppio spesse volte spontaneamente, e con facilità per l'influsso di varie cagioni. Si spiega la somma facilità di esplodere da ciò che fu dimostrato dalle indagini termochimiche di Favre e Silbermann, i quali fecero conoscere che delle anidridi si formano con assorbimento di calorico e si decompongono producendo del calorico.

Toussaint indicò un metodo generale per l'analisi dei composti ossigenati del cloro, fatta eccezione dell'acido perclorico.

Egli avendo osservato che tutti i detti composti per l'azione dell'acido nitroso sono convertiti in acido cloridrico, mentre l'acido nitroso passa a nitrico, comincia a procacciarsi l'acido nitroso, pigliando il nitrito basico di piombo e trasformandolo in sale neutro, mediante una corrente di acido carbonico. Si aggiunge il nitrito neutro alla soluzione diluita del composto di cloro, inacidendo con qualche gocciola di acido nitrico e si scalda. La riduzione succede compiuta, e non si ha che da sopraversare del nitrato di argento per avere precipitato tutto il cloro in istato di cloruro di argento.

Figura 82.



I. Nicklès fece osservare in proposito che fa ben d'uopo che le soluzioni siano allungate acciò non si produca dell'acqua regia e che non precipiti del cloruro di piombo, il quale rimanga frammescolato con quello di argento. Perciò gioverebbe forse operare con un nitrito alcalino, come quello di potassa.

Valendosi sempre del mezzo indicato, Toussaint insegnò di eseguire l'analisi col metodo volumetrico. Prepara da prima una soluzione titolata di nitrito di piombo, diluita al punto che corrisponda per 1 centimetro cubo a $0^{gr},00614$ di clorato di potassa; tale soluzione non potrebbe essere conservata al di là di otto giorni, perchè si va alterando.

Per istabilire il titolo, opera in recipiente chiuso a smeriglio, cui aggiunge la soluzione di clorato, molto allungata e inacidita dall'acido nitrico, che scalda a bagno maria per agevolare il precipitato di nitrato d'argento che si depone nell'atto in cui si versa il nitrito di piombo. Si cessa di versarlo quando non si manifesta più precipitazione.

Anidride ipoclorosa, Cl^2O. — Corpo il quale fu scoperto da Balard, che lo preparò aggiungendo dell'acido fosforico vetroso ad una soluzione concentrata di acido ipoclorosa, tenuta entro campanella capovolta sul mercurio. Di mano in mano che l'acido fosforico si discioglie, si svolge l'anidride ipoclorosa in istato di gas ed empie la campanella. Ma per ottenerla con maggiore facilità è opportuno di valersi del metodo di Gay-Lussac modificato da Pelouze. Si dispone un apparecchio come quello della fig. 82. A è un pallone da cui si fa svolgere il cloro; B bottiglia di lavacro; C tubo bicorne pieno di cloruro di calcio fuso ed in pezzetti per disseccare il cloro; *ab* canna di vetro contenente dell'ossido di mercurio, pel quale passa lentamente il cloro disseccato; D altro cannello bicorne tenuto in mescolanza di sale e di ghiaccio marino per condensare il prodotto. È opportuno che la canna *ab* sia mantenuta refrigerata per assorbire il calorico sprigionato dalla reazione, ed impedire così l'innalzamento della temperatura. Come ancora è conveniente di valersi di ossido di mercurio ottenuto dal nitrato o dal bicloruro con un eccesso di potassa, indi lavato accuratamente e scaldato a 300°.

La reazione è rappresentata dalla equazione

$$HgO + Cl^2 \quad Cl^2O + HgCl^2,$$

È da avvertire che una parte dell'ossido di mercurio rimane in istato di ossicloruro.

Fu pure proposto di ottenere l'anidride ipoclorosa dall'ipoclorito di calce in soluzione satura, facendovi arrivare una corrente di acido carbonico, sin-

tando lo sviluppo del gas ipocloroso col mezzo di blando scaldamento: si fa disseccare il gas ottenuto coll'acido fosforico glaciale.

Sotto la pressione ordinaria, a temperatura comune, è un gas di colore giallo-rossigno pallido e di un odore forte ed irritante, che somiglia a quello del cloro. La sua densità (calcolandola a norma della formola Cl^2O=2vol.) rispetto ad H è uguale a 43,5. Rispetto all'aria è di 3,015. È un gas condensabile per semplice abbassamento di temperatura, e forma un liquido mobile color di sangue. È solubilissimo nell'acqua, ed è pure assorbito dall'acido acetico cristallizzabile, che ne è colorato di rosso. O gazoso o liquido che sia, si scompone con grande facilità e con detonazione violenta, spesse volte da sè, o per opera del calore, anche poco elevato, o per opera della luce.

Si combina direttamente col solfo e forma il cloruro di tionilo, $SO.Cl^2$. Si combina pure col anidride solforica, rigenerando un corpo solido e cristallizzato in begli aghi rossi, somiglianti nell'aspetto al acido cromico, fusibili verso 30°, di proprietà ossidanti gagliardissime, e della formola $Cl^2O,4SO^3$.

Coll'anidride solforosa liquida versandovi l'anidride ipocloroso pur liquida, non si ha reazione che nell'atto in cui si toglie la mescolanza dal mezzo refrigerante. Ne succede un grande sviluppo di cloro, e ne rimane un liquido denso e vischioso, di un rosso cupo, fornito di proprietà analoghe a quelle dei due composti precedenti. Si combina eziandio coll'anidride acetica e dà nascimento all'anidride aceto-ipocloroso, reagisce sopra molte sostanze organiche con formazione di acqua e prodotti di sostituzione clorica.

Per farne l'analisi, si prepara in istato gasoso coll'apparecchio della figura cit., tranne che, in cambio del tubo D, si congiunge colla canna *ab* un tubo capillare *ae* in cui siano saldate tre ampolle A B C, della capacità di 20 a 30 centim. cubi (fig. 83). Si scalda colla lampada a spirito la porzione *ab* del tubo capillare, affinchè il gas ipocloroso vi si scomponga nell'arrivarvi, il cloro e l'ossigeno che ne derivano, vanno empiendo le tre ampolle A, B, C, finchè tutta l'aria atmosferica ne sia scacciata. Scorso il tempo occorrente, si chiuderanno con lampada a fiamma proiettata i punti *d e* del tubo capillare, ciascun dei quali rimarrà pieno di ossigeno e cloro gasosi, e nella proporzione in cui erano combinati nell'anidride ipocloroso. S'immerge per uno degli estremi una delle ampolle in soluzione debole di potassa. Si rompe l'estremo immerso, e il liquido alcalino sale, occupando lo spazio del cloro che assorbe rapidamente. Si fa scendere l'ampolla nel liquido finchè coincidano il pelo esterno coll'interno, si chiude col dito l'estremo aperto e si toglie l'ampolla. Si pesa in allora col liquido contenuto, e sia p' questo peso. Si empie interamente l'ampolla del liquido suddetto e si ripesa, si avrà un nuovo peso p''. Si peserà vuota e se ne avrà un terzo peso p.

Figura 83.

Il rapporto dei pesi $\frac{p'-p}{p''-p'}$ è uguale a quello delle quantità di cloro e di ossigeno che costituiscono l'anidride ipocloroso. In volume il cloro sta all'ossigeno come 2 : 1.

Acido ipocloroso, $ClHO$ — Si forma 1° immediatamente per la soluzione dell'anidride ipocloroso nell'acqua, 2° da una corrente d'aria saturata di gas cloridrico, e fatta gorgogliare in una soluzione di permanganato di potassa acidulata con acido solforico, e scaldata a bagno maria, 3° aggiungendo un ossiacido ad un ipoclorito metallico, 4° facendo arrivare una corrente di gas cloro nell'acqua contenente in soluzione od in sospensione certi sali ed ossidi metallici: carbonati, solfati, fosfati, ossidi, idrati, ecc. Williamson osservò che in pratica torna più opportuno di valersi dell'ossido di mercurio o del carbonato di calce. La reazione coll'ultimo è rappresentata dall'equazione

$$CaO^2 + H^2O + Cl^4 = CO^2 + 2ClHO + CaCl^2.$$

Si distilla il prodotto della reazione, che si rettifica con due ridistillazioni della parte più volatile.

È un liquido di colore giallo, di sapore acre, di un odore speciale che fa risovvenire quello del cloro. Quando è concentrato si decompone rapidamente tanto da solo quanto più per opera del calore e della luce. Se molto diluito è più stabile, ma fatto bollire lungamente si sdoppia in acido clorico, acqua ed ossigeno. Mescolandolo concentrato con acido cloridrico si svolge cloro in abbondanza; quando i due liquidi sono raffreddati il cloro rimane combinato coll'acqua e forma una massa solida di idrato di cloro.

È un ossidante gagliardo, e con proprietà decoloranti più che non ma il cloro stesso. Converte l'iodio in acido iodico; il selenio, l'arsenico ed il ferro in ossidi; il rame ed il mercurio in ossicloruro; i protossidi di manganese, cobalto e piombo in perossidi. Col argento, per lo contrario, svolge ossigeno e genera cloruro d'argento. Lo stesso fa coll'ossido del detto metallo. È decomposto per azione di contatto da que' medesimi corpi che decompongono l'acqua ossigenata.

In omaggio di certi carburi non saturi, come lo acetilene da Carius, loro si uniscono per addizione o di sostituzione a cloruri, ad esempio, con C^2H^2 produce $C^2H^2.CHO$, come

$$(C^2H^2)\begin{matrix}\{CH\\ \{Cl\end{matrix}$$

Con altri idrocarburi di origine a prodotti di sostituzione clorica, come, ad esempio, col benzene

$$\underset{\text{benzene}}{C^6H^6} + CHO = \underset{\text{clorobenzene}}{C^6H^5Cl} + H^2O$$

Per sostituzione di radicali metallici al proprio idrogeno forme gli *epoclorati* (vedi CLORATI) tipo:

Anidride clorosa Cl^2O^3 Fu scoperta da Millon, il quale l'ottenne dalla decomposizione spontanea dell'acido cloroso e dalla reazione dell'acido cloroso sull'acido nitroso.

Si prepara prendendo 15 parti di acido arsenioso e 20 di clorato di potasso o potassicanandoli finamente insieme, poi impastandovi una mescolanza di 60 parti di acido nitrico quadrilatero e di 30 parti di acqua. L'acido dev'essere puro e non deve contenere nè acido cloridrico nè solforico, ad evitare la formazione di acido pacloriso. Si può eseguire operare con una mescolanza di una parte di acido tartarico, quattro di clorato di potasso, 6 di acido nitrico ordinario e 8 di acqua. L'acido arsenioso e l'acido tartarico intervengono come riduttori. Si scalda l'una nell'altra mescolanza a bagno temperato non oltre i 50°, e si opera in palloncino posto fino al collo per evitare gli scoppi pericolosi. Si fa passare il gas nel cloruro di calcio e si raccoglie direttamente in bottiglie piene di aria.

Schiel propose di valersi di 2 parti di clorato di potassa non polverizzato, 5 di acido nitrico della densità di 1,30 con 0,6 a 0,8 di zucchero di canna e 3 a 4 parti di acqua. Si versa il miscuglio in bottiglia immersa nel bagno marino in modo che il liquido dilatato dal calore lo riempa fino a metà, si scalda a 60° ed anche a 100° senza che succedano esplosioni, a meno che il prodotto di due bottiglie separate non si riunisca in una sola recipiente a pressione maggiore, in capo l'apparecchio non pandolino meno a doppio.

Carius osservò che facendo agire l'acido bicloridrico col clorato di potassa si riunisce a formare l'anidride clorosa; valendosi di questo processo il prodotto non contiene degli ossidi minori dell'azoto, come quel nitrico col processo precedente.

Brandau, seguendo le indicazioni di Carius, insegnò ad operare come siamo per dire.

Si prendono 10 p. di benzina e si trattano con 100 p. di acido solforico concentrato, trascorso qualche tempo, ed essendo già formato l'acido benzosulfurico, si aggiungono 100 parti di acqua e si lascia raffreddare; in appresso si gettano nel liquido 12 parti di clorato di potassa polverizzato. Si mette ad apparecchio un pallone fornito di cannello di vetro smerigliato agli estremi per effettuare le congiunzioni senza sovere, e che si unisce con tubo a cinque bolle in cui il gas cloroso possa gorgogliare e lavare. In breve parole fa d'uopo che il gas non contenga sostanze organiche nella parte discorsa dal l'apparecchio. La reazione comincia da sè a temperatura ordinaria e si compie scaldando blandamente a 50° con sviluppo contemporaneo di gas cloroso e di acido carbonico. Per separare i due gas si condensano in mistureco circondato da mescolanza frigorifera (circa a -18°) il gas cloroso vi si condensa in liquido e liquida rimane la parte acidea, cioè l'anidride clorosa, mentre si solidifica e cristallizza la parte idratata, cioè l'acido cloroso. Da 54 gr. di clorato di potassa si ritraggono da 5 a 7 centim. c. di anidride clorosa in istato di liquido.

L'anidride clorosa quando sia in condizione ordinaria è un gas di colore giallo verdognolo che non si liquefà che a temperatura bassa, ma non inferiore a 18° sotto lo zero (Brandau). Il suo peso specifico calcolato per una condensazione a due volumi è di 59,5 rispetto all'ideogeno, di 4,123 rispetto all'aria. Millon ne trovò la densità in 2,646 cifra che fu confermata dalle esperienze posteriori di Schiel, ma che Brandau accerta appartenere ad un prodotto impuro. La densità vera sarebbe di 4,056, e con ci approssimano i dati forniti dal Regnault.

Due volumi di cloro e tre di ossigeno formano tre volumi di anidride clorosa. Scaldandola al disopra di 50° si scompone con scoppio in cloro, ossigeno ed acido perclorico. Si scioglie facilmente nell'acqua colorandola di un giallo d'oro intenso, si scompone rapidamente alla luce diretta del sole, più lentamente alla luce diffusa, e un poco di umidità ne agevola la scomposizione. Ha un odore forte che somiglia a quello del cloro. Non intacca comunemente i metalli quando è anidra perfettamente, tuttavolta il mercurio l'assorbe a temperatura ordinaria, coi metalloidi reagisce al punto che spesso ne avvengono degli scoppi. Si combina cogli alcali e colle terre alcaline dando origine a clorati.

L'anidride clorosa liquefatta ha l'aspetto di un liquido di colore rosso-bruno, mobilissimo, con tensione di vapore assai notevole, per quanto si conservi entro mescolanza frigorifera. Il suo punto di bollitura, che dapprima è appena al di sopra di 0°, cresce rapidamente verso 8°. Ha un peso specifico di 1,3230 a 0° presa per unità l'acqua a 4°. Alla luce si altera in breve tempo, e si allora contiene dell'anidride quelsiasi che ne modifica sensibilmente le proprietà.

A temperatura di 0° non un po' meno si può mantenere senza pericolo, ma all'ordinaria scoppia con somma violenza, anche se, per esempio, si ne

lascia cadere una gocciola dall'altezza di 25 centimetri sul fondo di un bicchierino, tosto succede una fortissima detonazione colla rottura del recipiente. Quando si pigia lo stato gassoso fornisce dell'anidride clorosa pura, quale fu descritta da Millon. A 8°, sotto la pressione di 753 mm., un volume d'acqua scioglie 8,591 del gas cloroso secondo il Millon, ne scioglierebbe 10 volumi a temperatura ordinaria. Scaldando questa soluzione, il detto gas si svolge parzialmente indecomposto; altra parte reagendo cogli elementi dell'acqua, si scinde in acido clorico ed in acido cloridrico.

L'idrato di acido cloroso cristallizzato, che dicemmo trovarsi cristallizzato nel fondo del matraccetto in cui fu condensato in liquido il gas cloroso, consta di due idrati, l'uno dei quali risponderebbe alla formola $Cl^2O^3,7H^2O$, e l'altro alla formola $Cl^2O^3,14H^2O$.

Acido cloroso, $ClHO^2$. — Si forma condensando l'anidride clorosa nell'acqua

$$Cl^2O^3 + H^2O = 2ClHO^2,$$

oppure facendo agire un acido molto diluito, come il solforico, sopra qualche clorito.

L'acido cloroso è molto instabile, e si trasforma a blando calore in anidride clorosa ed in acqua.

Quando è in soluzione concentrata si conserva lungo tempo, e non reagisce a decomporre i carbonati. Versandone in una soluzione debole ed acidulata di solfato di ferro v'induce un coloramento fugace che è di ametista per trasparenza. Possiede un forte potere ossidante, tantochè il fosforo diviso vi si discioglie con rapidità. Ha un potere decolorante molto forte, in modo che la sua soluzione acquosa decolora quattordici volte di più che non fa l'acqua di cloro satura.

Agisce sulle materie organiche, e non di raro con esplosione, specialmente quando si usa in istato di gas. L'acido cloroso gasoso è assorbito dalla glicerina secca, con uno scoppio non troppo violento che si produce a termine di qualche tempo, dopo di che l'assorbimento avviene sollecito, ma non più tumultuoso neppure alla luce. Coll'alcole etilico dà nascimento ad acetato di etile, acqua ed acido cloridrico, coll'alcole amilico ingenera del valerato di amile.

Coll'urea in soluzione acquosa svolge dell'acido carbonico, e se aggiungasi tanto d'acido cloroso che il liquido scaldato rimanga un po' verdognolo, si ottiene, dopo l'evaporazione a 100°, un composto cristallizzato che contiene CH^4Az^2ClO.

Combinandosi colle basi dà origine ai *cloriti* (*vedi*). L'analisi dell'acido cloroso non si può eseguire col processo descritto per l'acido ipocloroso, perchè nel decomporlo produce un poco di acido percloroso, che rende incerti i dati finali. Piuttosto si prepara un clorito insolubile, come quello di piombo, versando una soluzione di nitrato di questo metallo in altra di clorito di potassa. Se ne ha un clorito piombico in cui si cerca quanto contenga di metallo e quanto di cloro, e dalle proporzioni relative conseguitene si deduce la composizione dell'acido cloroso. Per la determinazione del cloro si fa fondere in crogiuolo di platino un dato peso del clorito col doppio peso di un cromato alcalino anidro: tutto il cloro dell'acido cloroso rimane in istato di cloruro alcalino, mentre il piombo si ha in istato di carbonato. A questo punto è facile di compiere l'analisi per la determinazione quantitativa del piombo e del cloro.

Acido ipocloroso, Cl^2O^2. — Ci prepara pigliando del clorato di potassa puro, riducendolo in pezzetti, introducendolo in una campanella di vetro, sopravversandovi dell'acido solforico, ed aggiungendo con un turacciolo, alla campanella, un cannello di vetro per cui si sviluppa il gas prodotto dalla reazione (fig. 84). S'immerge la campanella in bagno maria, ma solo

Figura 84.

per una parte, e si scalda lentamente e con precauzione, poichè senza tali riguardi potrebbe succedere una detonazione violenta. Si svolge un gas di colore giallo, che non può essere raccolto sul mercurio perchè si scomporrebbe, nè sull'acqua perchè vi si scioglie in copia, onde si fa giungere in recipiente di vetro ben secco, che poi si chiude a tappo smerigliato, quando ne è pieno. Se circondasi il vaso collettore con un miscuglio refrigerante, l'acido ipocloroso vi si liquefà e forma un liquido rosso-arancio che bolle a 20° e che si solidifica in una mescolanza di etere e di acido carbonico solido. È un corpo instabile, che scoppia facilmente, anche in istato liquido.

In contatto colle basi si scompone producendo un clorato ed un clorito. Possiede un odore lievemente aromatico; esposto alla luce, si decompone spontaneamente in cloro ed in ossigeno, la quale decomposizione succede pure con gran forza sia scaldandolo, sia accostandogli un corpo acceso. Si scioglie nell'acqua, colla quale si combina a temperatura di 0°

formando un idrato solido. La soluzione è di colore giallo, priva di reazione acida, scolorante, poco stabile, e che si decompone in acido cloroso, acido cloroso ed in altri prodotti.

Calvert osservò che l'acido ipoclorico può essere ottenuto facilmente in mescolanza coll'acido carbonico quando si scalda a 50° una mescolanza di potassa in fina polvere con acido ossalico cristallizzato.

Euclorina, Cl^2O^{12} $2KHO + Cl^2O^7$ — Nasce dalla reazione del clorato di potassa coll'acido cloridrico. È un gas di colore giallo di mattone, di odore aromatico delicato, e fornito di potere imbiancante. Facendolo passare entro tubo ad U immerso nel ghiaccio e sale, si separa in una porzione liquida ed in gas non condensabile. La parte liquefattasi sarebbe, stando ad alcuni chimici, acido ipoclorico, ma secondo il Millon ne sarebbe diverso, in quanto che possederebbe maggiore stabilità, avrebbe più basso il punto di bollitura, e in contatto degli alcali darebbe origine in proporzione diversa ad un clorato e ad un cloruro. Mentre dall'ossido ipoclorico si ha per tale decomposizione

$$2KHO + Cl^2O^4 = KClO^3 + KClO^2 + H^2O,$$

per l'euclorina si ottiene

$$6KHO + Cl^2O^{12} = 2KClO^3 + 4KClO^2 + 3H^2O$$

Dalle osservazioni di Millon non si potrebbe adunque confondere l'euclorina coll'anidride ipoclorosa, come taluno ebbe a supporre.

Acido clorico $ClHO^3$ — Fino ad ora non fu ottenuta l'anidride clorica.

L'acido clorico si prepara decomponendo una soluzione concentrata di clorato di potassa coll'acido idrofluosilicico. Si filtra il liquido per separare il fluosilicato di potassa precipitato. Si neutralizza colla baryta, si filtra di nuovo per togliere il fluosilicato di baryta derivante dall'acido idrofluosilicico in eccesso. Si tratta con acido solforico diluito il clorato di baryta rimasto in soluzione, con tale quantità di acido solforico che sia giustamente bastevole a decomporre tutto il clorato, si filtra e si concentra nel vuoto a temperatura ordinaria la soluzione acquosa dell'acido clorico.

L'acido clorico si rigenera eziandio dalla decomposizione spontanea degli acidi cloroso ed ipoclorico in soluzione acquosa.

L'acido clorico quando è concentrato forma un liquido sciropposo, incoloro, inodoro e di reazione fortemente acida. Spesse volte è instabile anche a temperatura ordinaria, ma scaldandolo si decompone, ed incomincia a 40° gradi. Secondochè il calore è applicato più o meno rapidamente, si decompone in ossigeno ed acido clorico, od anche in acido perclorico, cloro ed ossigeno. È solubile in qualsivoglia proporzione nell'acqua. È un vendente gagliardissimo e reagisce sulle materie organiche incarbonendole, e talvolta con ignizione. È decolorante in alto grado. Trasforma l'acido solforoso in solforico, decompone l'acido solfidrico in solfo ed acqua con svolgimento di cloro e formazione talvolta di acido solforico, produce coll'acido cloridrico una specie di acqua regia svolgendo cloro ed acido ipoclorico, scioglie lo zinco senza sviluppo d'idrogeno, scolora a freddo il permanganato di potassa con posatura di perossido di manganese.

A riconoscere traccie di acido clorico Boettger si vale del solfato acido di anilina. Quando nella soluzione del detto solfato si introduca una quantità appena sensibile di un clorato, si palesa un colore azzurro quasi subito.

Per fare l'analisi dell'acido clorico si prende un dato peso di clorato di potassa e si calcina in crogiuolo di platino. Nella calcinazione si svolge tutto l'ossigeno e rimarrà del solo cloruro di potassio, dal cui peso si vedrà quanto sia quello dell'ossigeno sprigionato.

Sapendo qual è la proporzione tra cloro e potassio nel cloruro di potassio, tornerà facile di determinare col mezzo del calcolo il rapporto del cloro e dell'ossigeno nell'acido clorico.

L'acido clorico combinandosi colle basi forma dei clorati (vedi CLORATI).

Acido perclorico, $ClHO^4$ — Si prepara distillando una parte di clorato di potassa con 6 p. di acido solforico concentrato, seguitando finchè le gocce del liquido che distillano cessano di diventare solide nel raffreddarsi. La materia che si solidifica consta di cristalli di acido perclorico idrato $ClHO^4 + H^2O$. Si pone entro storta di vetro e si scalda con precauzione finchè si arrivi a 110°. In allora l'acido perclorico idrato si sdoppia in $ClHO^4$, che distilla pel primo, ed in $ClHO^4, 2H^2O$, il quale distilla successivamente. Siccome i due prodotti riconcentrandosi a freddo tendono a ricomporre l'acido perclorico idrato primitivo, perciò si ha indizio di cessare la distillazione allorquando si vede che si formano cristalli nel collo della storta.

Si può preparare eziandio facendo agire del perclorato di potassa coll'acido fluosilicico, filtrando il liquido che contiene l'acido perclorico e concentrandolo per vaporizzazione al calore od anche distillandolo entro storta e separando le prime parti che passano siccome più acquose. Quando nella storta la temperatura è salita sino a 200°, distilla allora un acido che ha la densità di 1,65.

Siccome il prodotto distillato contiene dell'acido cloridrico, farà dunque separarlo col perclorato d'argento.

In cambio dell'acido fluosilicico può adoperarsi dell'acido solforico e poi distillare, in questo caso il prodotto della distillazione contiene anche dell'acido

solforico, che dev essere tolto con perclorato di barite.

Si può anche procedere direttamente con acido fluorsilicico e clorato di potassa. Si mescolano 600 grammi di clorato per ogni chilogr. del fluorure di calcio adoperato ad ottenere l'acido fluorsilicico, si scalda ad ebollizione in vase di arenaria, si decanta il liquido raffreddato e limpido e si concentra finché spunte fumi bianchi. Si separa il fluosilicato di potassa, che si deposita nella concentrazione, e si distilla. L acido clorico ottenuto da prima si converte in acido perclorico, che si purifica con un sale di perclorato di barite o di perclorato di argento. Da 4 chilogr. di clorato di potassa si ritraggono 500 grammi di acido perclorico concentrato.

Si ingenera pure dall'estrazione dell'acido clorico e dalla decomposizione dell acido stesso quando si sottoponga all azione del calore.

L acido perclorico puro, $ClHO^4$, è liquido, incoloro e volatile ha la densità, a 15° 5, di 1°,782.

L acido perclorico quando è concentratissimo talvolta ha l'aspetto di un liquido giallognolo, sebbene, allorché sia perfettamente puro, non presenti colore. È di consistenza oleosa, densissimo, e somiglia all'acido solforico concentrato. È avidissimo dell'acqua, combinandosi.

Il suo vapore è scolorito e trasparente quando si venga in recipiente chiuso, ma venendo in contatto dell'aria se condensa l umidità e precipita in densi fumi bianchi.

È uno degli agenti più combustibili che si conoscano, di modo che, lasciandone cadere una goccia sul carbone, sulla carta, sul legno e sopra di altre sostanze organiche ne determina immediatamente la combustione con scoppio, quasi violento come quello del clorato di azoto. Aggiungendogli dell'acqua, la si combina con gran forza dando sviluppo di un fischio gagliardo. Devonsi perciò usare grandi cautele nel maneggiarlo, dacché se ne avesse a cadere su po sulla pelle vi produrrebbe una piaga la quale non guarirebbe che dopo lungo tempo. Bollito all acido nitrico puro, non può essere distillato senza decomposizione parziale, con formazione di un corpo esplosivo e nero che si ingenera durante la bollitura. Talvolta si decompone anche spontaneamente alla ordinaria temperatura, con scoppio dell ampolla in cui fu chiuso a lampada. Le proprietà descritte appartengono all acido della formola $ClHO^4$.

L acido perclorico idrato $ClHO^4,H^2O$, e che contiene 84,51 per 100 di $ClHO^4$ è un corpo bianco, solido, cristallino, come potemmo di sopra fusibile a 50°, e che incomincia a decomporsi a 100° in acido perclorico puro ed in acido oleoso contenente 72,1 per 100 di $ClHO^4$. Ha il peso specifico di 1,811 a 50°. Sebbene la sua azione non sia tanto energica sulle materie organiche come quella dell'acido puro, nondimeno quando è fatto indurre una combustione immediata colla carta, e quando è gettato sull'acqua in si combina con istrepito.

Notammo che nel distillare si divide in acido puro ed in acido liquido oleoso. Questo distilla a 203° senza che più cresca il punto di ebollizione, e si condensa nel collettore colla apparenza esterna dell'acido solforico. La proporzione di $ClHO^4$ nell'acido oleoso rispetto all acqua non corrisponde appunto a quella che esigerebbe il biidrato $ClHO^4,2H^2O$, perchè ne ne terrebbe 73,6 per 100. Forse contiene un po d acido triidrato in mescolanza. Quando si abbia un acido molto acquoso e si concentri cominciano a svolgersi de vapori d acqua, indi quando è al punto di bollitura corrispondente a 200°, distilla il biidrato, cioè quello contenente 72,1 per 100 di acido puro.

L acido perclorico acquoso arrossa il tornasole fortemente, ma non lo imbianca, scioglie lo zinco ed il ferro con sviluppo d idrogeno e formazione di perclorato, se è diluito non reagisce cogli acidi cloridrico e solforoso, ma riduce tutti gli altri ossacidi del cloro.

Per determinare la composizione dell acido perclorico puro $ClHO^4$, si neutralizza col carbonato di potassa, si aggiunge acido acetico fino a reazione acida, si evapora a secco, si raccoglie il perclorato sopra un istro pesato, si lava con alcool assoluto per asportarne l'acetato di potassa, e dal peso del perclorato si deduce la composizione dell acido perclorico. Dalle esperienze fatte si ottennero 1 6785 di perclorato potassico col mezzo di 1 2185 di acido puro il calcolo avrebbe condotto ad 1 6876 di perclorato. Calcinando tutto il perclorato con percloruro di ferro si ha un residuo di cloruro potassico in cui il cloro è determinato col mezzo del nitrato d'argento. Lo stesso processo d analisi si mette in opera per conoscere la composizione dell acido perclorico idratato.

CLORO ED IPOCLORITI (FABBRICAZIONE INDUSTRIALE DELL) (chim. tecn.). — Il cloro divenne una materia industriale allorquando furono riconosciute le sue preziose qualità di sbiancare le fibre tessili vegetali senza corroderle, e di estinguere i principii putridi e miasmatici diffusi nell atmosfera di certi luoghi, e adoperati alle cose che stanno nei luoghi stessi. Per conseguenza si pensò di attenerlo in forma conveniente a tali usi e si trovò a tal uopo la sua combinazione coll ossigeno in istato di acido ipocloroso combinato colle basi, d onde gli ipocloriti, i quali sono sorgenti comode e pronte di cloro libero tanto per diffonderlo in istato gazoso quanto per averlo in soluzione, e quindi adoperarlo secondo i bisogni.

Gl'ipocloriti pigliano anche il nome di *cloruri di ossido*, perchè da principio si credeva che risultassero dalla combinazione diretta del cloro con un ossido metallico, secondo l'equazione

$$K^2O + Cl^2 = K^2O,Cl^2.$$

Da ciò i nomi di cloruri *di potassa, di soda, di calce* agl'ipocloriti corrispondenti, ma Barral, esaminando meglio la reazione, venne a riconoscere che la loro costituzione chimica era diversa dalla supposta e resultava dalla formazione di un cloruro e di un ipoclorito che succede contemporaneamente, secondo l'equazione

$$K^2O + Cl^2 = KCl + ClKO$$

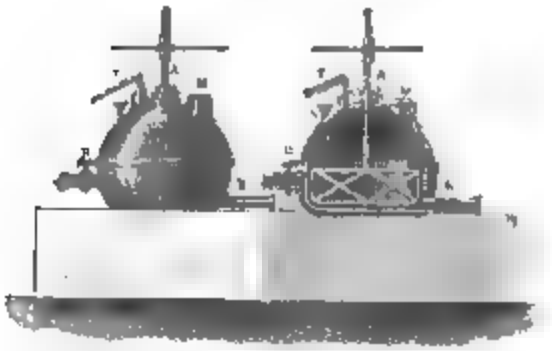
Ma circa alle proprietà e alla costituzione chimica degl'ipocloriti o cloruri di ossidi ed alle ultime osservazioni in proposito, si vegga ciò che si trova esposto in CLORURI SCOLORANTI.

Qui ci intratterremo sul modo di fabbricare il cloro e con esso gl'ipocloriti per l'uso industriale, riferendo i metodi diversi secondo le fabbriche più apprezzate.

Fabbricazione del cloro nelle fabbriche inglesi.

Si adoprano a quest'uopo vasi ovoidali a fondo schiacciato, quali sono rappresentati dalla figura 85. Constano di due pezzi come quello che si vede in A, tanto in taglio verticale che per intero, sono di piombo od almeno foderati dal detto metallo, con un

Figura 85.



doppio fondo che è di ghisa o di lamiera di ferro. I due pezzi, cioè la cucurbita o parte di sotto ed il capitello o parte di sopra, sono congiunti insieme a perfetta tenuta. Nell'intraspazio fra i due fondi s'introduce vapore di acqua bollente, che esce da un generatore ed entra pel condotto a chiave R. La cupola ha verso il sommo quattro orifizi, che si possono otturare col mezzo di chiusure idrauliche, fra cui M serve ad introdurre il perossido di manganese ed il cloruro di sodio, S a ricevere un imbuto di piombo col collo piegato in modo che fa l'ufficio di tubo di sicurezza, e per cui si versa l'acido solforico, T ad essere congegnato con una canna di piombo d'onde si sprigiona il cloro, A ad essere traversato dall'asta di un agitatore, fatto di ghisa stagnata di piombo, e che si gira di tempo in tempo per rimuovere la mescolanza e moltiplicare il contatto degli ingredienti. Per ogni recipiente s'introducono 100 p. di perossido di manganese, 150 p. di sale comune e 185 di acido solforico, della densità di 1,6. Non appena fatta la mescolanza, ha principio la reazione; si scalda l'intraspazio del fondo col mezzo del vapore, si agita di quando in quando, ed in ultimo, allorchè la reazione sia a termine, si fa uscire il residuo pel condotto K. Vent'anni sono, nella officina di Tennant a Glascow si ponevano in opera 34 recipienti simili al descritto, in ciascuno dei quali si decomponevano 500 chil. di perossido di manganese quotidianamente.

Talvolta, in cambio di eseguire lo scaldamento dell'apparecchio col vapore, si faceva a fuoco diretto, collocando il fondo dei recipienti entro un bagno di sabbia, ma in questo caso dovevasi applicare il calore con precauzione e tenere in movimento continuo la mescolanza dell'acido col sale e perossido per evitare che la temperatura non s'inalzasse di troppo nella parte che riceve il calore immediato, giacchè, non essendovi il sotto-fondo di lamiera di ferro o di ghisa, il piombo poteva liquefarsi con facilità. Altre volte il recipiente, in cambio di essere di piombo, è di arenaria, e non si usa mai per ritrarre il cloro dall'acido cloridrico e perossido di manganese.

Avvertiamo che con ciascuno degli apparecchi descritti non si produce che una quantità poco copiosa di cloro, per cui è necessario associarne un certo numero per la fabbricazione in grande del cloruro di calce. Tuttavolta uno o due di tali vasi potrebbero giovare per lo sviluppo del cloro nella preparazione di certi prodotti, come sarebbe l'idrato di cloralio, pel quale non si mettono in opera quantità troppo notevoli di materiali.

Al presente nella fabbricazione dei cloruri decoloranti, e principalmente di quello di calce, si preferiscono ampi apparecchi, d'onde trarre il cloro in abbondanza, i quali sono posti in comunicazione con una o più camere, in cui è condotto perchè vi sia assorbito dalla calce. Prima che si venga alla descrizione dell'intero sistema di fabbricazione del cloruro, premetteremo quella delle singole variazioni dell'apparecchio sviluppatore del cloro, conforme, cioè, suole essere congegnato nelle officine principali di Europa.

Una delle disposizioni più comunemente usate in Francia è quella della fig. 86. Al di sopra di un forno costrutto di mattoni, e sulla stessa linea, stanno quattro marmitte di ghisa CC', che sono scaldate direttamente dalla fiamma del focolare F, ciascuna delle marmitte contiene come in un bagno maria una damegiana d'arenaria, avente due colli. Nell'intraspazio fra la marmitta e la damegiana si versa una soluzione salina, il cui punto di bollitura

ma a 105°, soluzione la quale, per economia, si prepara prendendo il cloruro di manganese liquido, residuo della preparazione precedente del cloro, e si satura colla calce, che lo trasforma in cloruro di calcio. Uno dei colli di ciascuna damigiana sta chiuso con tappo di sughero, intasovi accuratamente perchè nella posa stoggiare, e l'altro colla porta una canna dritta di sughero, a cui è unito un tubo curvo di piombo o di vetro, il quale comunica colle

Figura 88.

damigiane di lavacro DD, entro le quali il cloro si spoglia di parte dei vapori d'acido cloridrico che trascina con sè. Le damigiane di lavacro, esse pure a due gole, comunicano successivamente con grandi bottiglie di vetro a tre colli, entro cui il gas cloro si lava per una seconda volta, d'onde passa nella camera M di condensazione, in cui trova la calce che lo assorbe.

Allorquando l'apparecchio è posto in ordine e le comunicazioni sono stabilite, si versa in ciascuna delle damigiane CC (la cui capacità è di circa 100 litri) tanto di acido cloridrico commerciale quanto basti per riempire più della metà, o meglio di ⅔, del loro interiore, indi vi si fa cadere una quantità determinata di perossido di manganese, di titolo già conosciuto a tutto in pezzetti. La carica del manganese dev'essere calcolata in guisa, che per 100 chilogrammi di acido cloridrico si pongano a reagire 50 chilogrammi circa di manganese considerato come puro chimicamente, tenendo anche conto nel calcolo della proporzione di acido occorrente per decomporre il carbonato di calce che vi può essere contenuto. E siccome una quantità un po' notevole di carbonato darebbe un effervescenza copiosa, perciò il fabbricante deve proporzionare la carica in guisa che per la mista effervescenza, non succeda traboccio di materia.

Non appena il perossido sarà stato introdotto, incomincierà lo sviluppo del cloro. Si introdurranno i turaccioli nei colli delle damigiane per cui furono versati gl'ingredienti, e si mastichieranno fortemente con luto argilloso, dopo che si farà fuoco sotto le marmitte di ghisa per rendere calda la soluzione salina contenuta. Il cloro, di mano in mano che si andrà sprigionando, si laverà nelle damigiane DD, d'onde nelle bottiglie a tre colli, ghiacciando infine nella camera di condensazione già lavata e raffreddata. Le congiunzioni dei tubi di piombo e di vetro negli apparecchi di lavacro devono essere sempre fatte col luto argilloso, poichè qualora si idropermanessero di sovero, questi in breve rimarrebbero corrosi e si avrebbe perdita fastidiosa e dannosa di cloro.

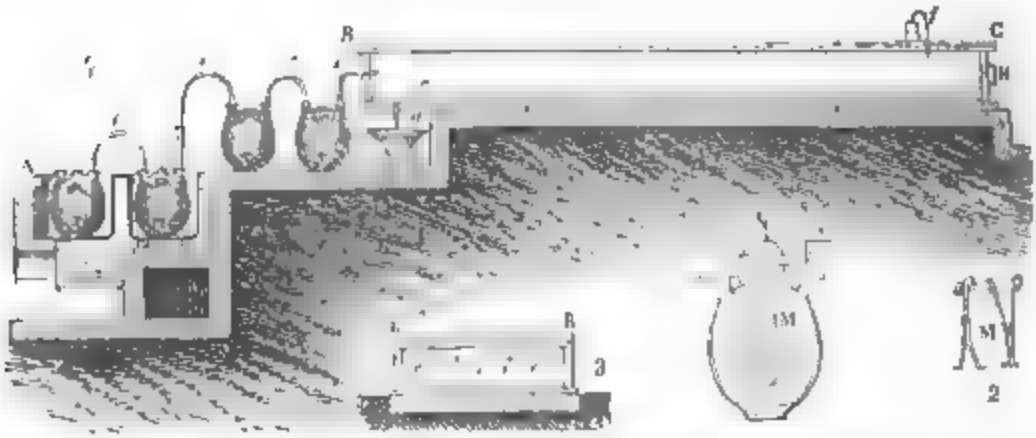
In altre fabbriche l'apparecchio per l'estrazione del cloro e conseguente produzione del cloruro decolorante, sebbene somigli a quello ora descritto, nondimeno ha certe differenze speciali, degne di essere notate. In primo luogo, le damigiane di arenaria (fig. 87) hanno tre gole, e quella di mezzo, che è di maggiore ampiezza, ha un orlo sporgente, formato a guisa di doccia circolare, su cui entra l'orlo di un coperchio N N di piombo e di arenaria, che vi si fissa col mezzo di un luto d'argilla, e rimane nel suo interno un recipiente cilindrico M anco pure di arenaria, portante una fenditura di un centimetro di diametro, e che con un proprio orlo sporgente si appoggia sulla bocca della damigiana. Degli altri due colli a b si fa uso, del 1° per versare nella damigiana l'acido cloridrico, e che poi si tura durante lo svolgimento del gas, del 2° per innestarvi una canna di piombo, d'onde il cloro si sprigiona. Il recipiente a manica M ha l'ufficio di contenere il manganese. Questo si introduce in grossi pezzi, onde poi, immerso nell'acido cloridrico che deve sempre a metà la damigiana, e secondochè si contatta per mezzo dei fori, reagisca e sviluppi il cloro, lo svolgimento del quale continua finchè l'acido sia esausto. Quando si è giunto a questo punto e si crede cessata la reazione, siccome rimane del manganese non decomposto, si toglie dalla damigiana il coperchio M, si afferra colle tenaglie il recipiente cilindrico per la bocca, strangolando per manico, la tenaglia si apre dall'altro lato, e colle punte entra ne' due fori maggiori che sono presso l'orlo del detto recipiente, per cui, così afferrato, si estrae dalla damigiana, la quale indi si vuota del liquido con sifone appropriato, e vi si rimane l'acido (vedi nella fig. 87 i numeri 1 e 2).

Ciascuna damigiana ha la capacità di circa 100 litri, e versandovi 50 litri di acido nitrico concentrato può fornire una quantità ragguardevole di cloro. Un apparecchio vuol essere composto di 8 a 10 damigiane, contenute in cassa di ferro piena di acqua o di soluzione salina, e collocate in due file sopra il focolare d per lo scaldamento, ovvero anche riceventi il calore da vapore d'acqua bollente derivante da apposita caldaia.

Il combustibile che si usa usare nel fornire d

suol essere torba, perchè ingenera un calore blando e regolare; le damegiane della prima fila comunicano con quelle della seconda per mezzo del condotto di piombo e, e quelle della seconda pel condotto e comunicano poi colle damegiane susseguenti, che sono a due colli e contengono dell'acqua

Figura 87.

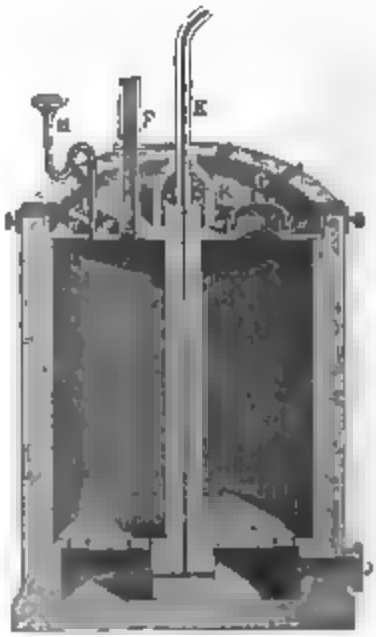


semplice pel lavacro ed il raffreddamento del gas. Il cloro seguitando così per condotti e' e'', finalmente sbocca entro la cassa di assorbimento B C.

Un altro apparecchio produttore del cloro, e che si sostituisce con molto utile alle damegiane descritte, è quello che viene rappresentato dalla figura 88.

In esso si vede un cilindro Q che sta entro un massa di buona pietra silicea di grana fitta, di pasta uniforme, e che non soffre logoramento dagli acidi. È importante che tale qualità sia stata sperimentata sulla pietra prima di lavorarla, perchè, qualora fosse attaccabile, non potrebbe servire all'uopo. Il vaso cilindrico Q è dell'altezza di circa due metri, per cui è quasi inevitabile che si costruisca in due pezzi, uno superiore B, l'altro inferiore A, i quali sono uniti per incastro, coll'interposizione di un mastice di argilla e di olio di lino cotto. A 15 centimetri incirca dal fondo del cilindro vi ha un fondo interno o diaframma c, tutto traforato, e su cui si colloca il manganese in pezzi piuttosto grossi, la bocca poi del cilindro va chiusa con coperchio di piombo, fermato sull'orlo da una spalmatura di luto e da piccoli stretti a viti di pressione. Il coperchio ha quattro aperture, una nel mezzo e le altre all'intorno. L'apertura di mezzo porta la canna E fissata con luto, e che s'innesta nella canna D, la quale è pure di pietra silicea, e che discende fino sotto il fondo interno C. La terza apertura G, che è molto ampia e per cui si getta il manganese entro Q, è circondata da un orlo a doccia, in cui entra un coperchio, e che si empie di acqua e fa funzione da valvola di sicurezza. Il terzo foro od apertura a F riceve il condotto F d'onde si sprigiona il cloro, ed il quarto foro riceve il tubo H, piegato ad S e terminato ad imbuto, per cui si versa l'acido cloridrico. L'intraspazio fra i due fondi ha un collo orizzontale I, munito di chiave, schiudendo la quale si fa uscire la soluzione

Figura 88.



di manganese allorchè, compiutasi la reazione, non si svolge più il cloro

La carica del manganese si fa fino ad empiere quasi a metà il cilindro, e, ciò eseguito, si colloca a luogo il coperchio G. In allora si versa l'acido cloridrico per H, il quale per la sua forma rimane em-

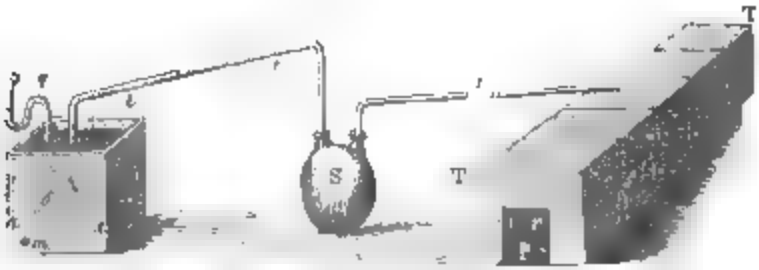
pito di acido nella piegatura, e così impedisce che per esso il cloro si disperda. Nel condotto E s'introduce vapore d'acqua fornito da un generatore, che scaldando l'acido cloridrico, determina la reazione col manganese, e il cloro prodotto ha sfogo per F.

Avendo l'apparecchio l'altezza di circa due metri e il diametro di un metro, si opera con una quantità di acido cloridrico che sia tra 50 a 60 chilogrammi. Dapprima si scalda lentamente col vapore, indi più forte in sul finire, affinchè l'acido possa bollire. Ciascuna operazione impiegando la quantità d'acido mentovata, dura 12 ore all'incirca, dopo il qual tempo si fa uscire il capo morto liquido aprendo la chiave D, si rinnova l'acido e s'incomincia l'operazione successiva. Per ogni rinnovamento d'acido si introduce nuovo manganese nel recipiente, tanto che basti perchè si trovi sempre in eccedenza.

L'apparecchio ora descritto è vantaggioso per più riguardi: 1° perchè se ne ottengono quantità ragguardevoli di cloro, 2° perchè facilmente si può rinnovare il liquido acido ed aggiungere il manganese. Vi ha tuttavolta un inconveniente, il quale consiste nell'indebolirsi dell'acido, per che fa d'uopo riscaldarlo coll'inviarvi del vapore d'acqua, il quale vi si condensa e lo diluisce.

In Inghilterra si usano casse rettangolari per recipienti da sviluppare il cloro, di cui la fig. 89 mostra una delle più comuni disposizioni. La cassa è formata da lastre di pietra silicea cementate insieme

Figura 89.



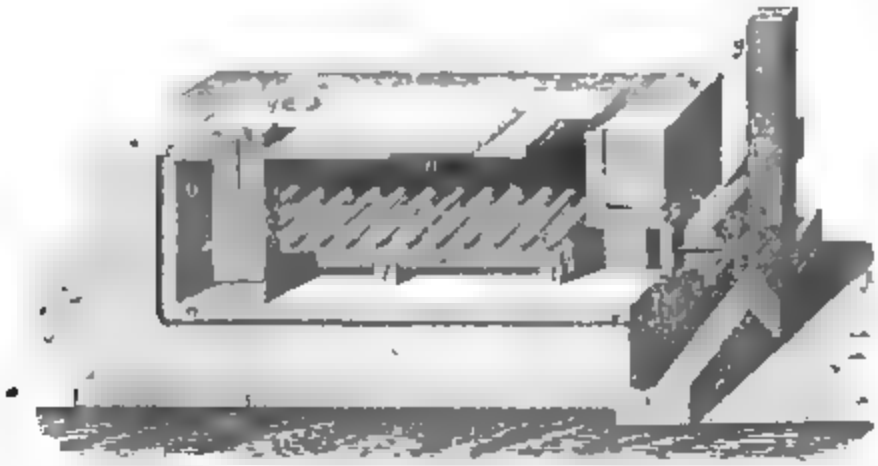
con mastice di olio di lino e solfato di baryta. Nel coperchio è un ampio foro *f* per introdurre il manganese; un tubo *g*, piegato ad S, pel versamento dell'acido cloridrico, ed una canna *H* di arenaria per lo sprigionamento del cloro. A certa altezza dal fondo contiene un fondo interno, non foracchiato, e il fondo interno è ben cementato alle pareti circostanti, perchè possa contenere l'acido cloridrico senza che trapeli al dissotto. Nell'intraspazio fra i due fondi si manda, per mezzo del foro *m*, un afflusso di vapor d'acqua per ottenere lo scaldamento, e quando la reazione è compiuta, si spilla il cloruro di manganese formatosi aprendo una chiave, che è immediatamente al dissopra del fondo interno. Il manganese posa poi su questo senz'altro intermezzo.

In altre officine sì d'Inghilterra che di Germania si vedono tali casse con qualche disposizione diversa che nella descritta. La cassa o è incavata in un solo pezzo di pietra silicea, ovvero è formata di lastre congiunte con cemento, la fig. 90 mostra in quali maniere si sogliono disporre. OO è l'interno della cassa, la quale ha due metri di lunghezza, un metro e 10 centimetri di larghezza e 75 centimetri di altezza, colle pareti che hanno la grossezza di 15 a 20 cent. A uno dei lati della cassa vi è un'apertura vicino al fondo, della lunghezza di 35 cent., della larghezza di 50 e dell'altezza di 45 cent., che serve per lo svuotamento allorchè l'operazione è al termine. Si tiene chiusa con un pietra di grandezza e forma uguale a quella dell'apertura, che vi si lata con argilla e vi si preme contro col mezzo della vite di pressione *f*. Ad una certa altezza dal fondo vi è una specie di grande grata, costrutta con traverse di pietra come si vede in A. Su di essa si colloca il manganese in grossi pezzi, il quale s'introduce nella cassa per l'apertura P, che si chiude con lastra di arenaria ed un mastice composto di parti uguali di minio e di terra da pipa impastati coll'olio di lino. Per l'introduzione dell'acido cloridrico vi è un foro circolare *q*, che poi si chiude con turacciolo di arenaria, e per l'ingresso del vapore con cui si scalda la cassa vi è un condotto U U, pure fatto di pietra, il quale conduce il vapore nello spazio compreso tra il fondo *m m* e la grata A. Verso un angolo della cassa vi ha un foro, in cui è innestato un tubo o condotto per cui si sprigiona il cloro prodotto dalla reazione, il quale passa nei vasi di lavacro, e di là nella camera di assorbimento. La cassa posa sopra un edificio di muratura N N, da un lato del quale si vede in K una specie di doccia, in cui cade il cloruro di manganese quando si toglie l'otturatore dall'apertura di svuotamento. I pezzi diversi concorrenti a formare la cassa, e che sono di arenaria, sogliono essere impregnati in precedenza di bitume caldo. È

una precauzione utile, perchè la pietra rimane più solida e meno permeabile ai gas.

Se il manganese è di struttura discretamente permeabile, in allora la reazione si fa senza uopo di scaldare, e continuando per 12 ore all'incirca, trascorso questo tempo, s'introduce il vapore per innalzare la temperatura fino a 35° e poco di più, indi ogni due ore si va crescendo di 12°, fino a tanto

Figura 90.



che arrivi a 90° in termine di 25 a 30 ore. Allorchè il cloro cessò di svilupparsi, si procede alla svuotamento.

In altre officine, in cambio di una sola grande cassa, se ne hanno tre, incavate nella pietra, e ciascuna della capacità interna di un metro cubo all'incirca. Sono collocate in un edificio comune di muratura con focolare al disotto per lo scaldamento, come si vede in c c' c'', fig. 91. Ne le casse si vedono aperture o circolari od ellittiche P P' P'',

Figura 91

che si tengono chiuse con lastre di ghisa fermatevi contro con viti somiglianti a quelle dei generatori da vapore. Aprendo tali aperture, si fa per esse la carica del manganese e dell'acido cloridrico, e la reazione si compie nel modo solito, il cloro che si produce svolgesi per v a dei condotti di piombo t t' t'' infitti nel coperchio delle casse, e che lo guidano a lavarsi, d'onde nella camera di assorbimento.

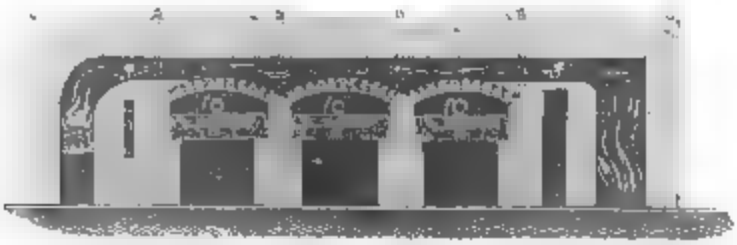
Lee, affine di evitare un grave inconveniente per le casse di pietra scaldate al di sotto con fuoco diretto, consiglia di collocarle in edificio talmente costrutto, che la fiamma uscente dal focolare sia costretta a scaldarle per di sopra. Le casse sono incavate nella pietra e coperte da una volta bassa, costrutta di mattoni, la fiamma lambisce il dissopra delle vôlte, e produce per tal modo un calore sufficiente, che raggiunge dall'altro sotto della volta, inalza la temperatura dell'acido e del manganese al punto che la reazione succede regolarmente (fig. 92).

L'edificio è rappresentato dalla fig. 92 in sezione longitudinale. In a a a si veggono trughi o recipienti nei quali si genera il cloro, e costrutti od incavati in una quantità di pietra che sia inattaccabile dagli acidi, quale si usa nella costruzione dei condensatori e camini per la fabbricazione degli alcali. Sono sostenuti da muri di mattoni b b b, e coperti dalle vôlte c c c, attraverso alle quali il calore occorrente è trasmesso, formando per tal modo de' forni speciali. V. è a fronte una porta per l'introduzione dei materiali ed ingredienti, e che si tiene chiusa, durante l'operazione, con lute di buona tenuta. In f f f stanno de condotti di piombo e di terra cotta per l'uscita del cloro.

Il calore occorrente è fornito da due focolari laterali, la cui fiamme, salendo pei condotti g g orizzontali, lambiscono le vôlte al di sopra, e le scaldano al grado voluto. Affine poi di rendere ciascuna vôlta impermeabile ai gas è necessario che siano coperte con un cemento formato di 4 parti di argilla refrattaria, 2 p. mattoni refrattari polverizzati, ed

1 p. di sale comune, crescendo o diminuendo la dose di questo, secondo che faccia bisogno che il cemento debba più o meno reggere alla forza del calore. Si eseguisce l'operazione introducendo il manganese in pezzi nei truoghi *a a a*, chiudendo e lutando le porte, poi versando l'acido cloridrico col

Figura 92.

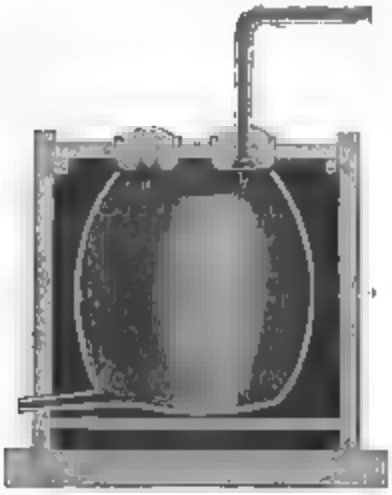


mezzo di tubi di carica o di vetro, o di terra resistente, infissi sulla fronte del muro e comunicanti coi truoghi suddetti.

Altre forme di recipienti per lo sviluppo del cloro sono rappresentate nelle figure 93, 94 e 95; la prima e la seconda come si usano in Germania; la terza più di frequente preferita in Francia.

A (fig. 93) è un gran vaso di arenaria, portante in alto due aperture, cioè *a* per la carica dei materiali e *b* per l'uscita del cloro, in C, al basso, vi

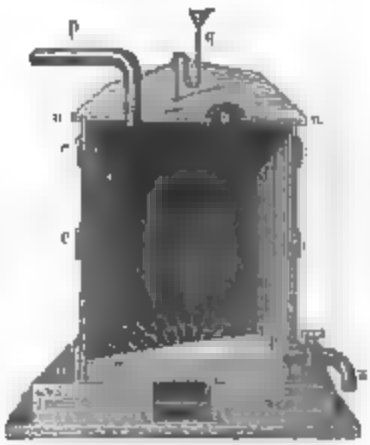
Figura 93.



è il condotto per iscaricare il capo morto o residuo dell'operazione. Le due gole *a b* escono fuori dal coperchio, ed hanno un incavo circolare che si empie di buon luto, fatto con olio di lino ed argilla, per chiudere le commessure rimanenti tra il tappo imposto in una ed il tubo di sviluppo inserito nell'altra. Si collocano parecchi di tali vasi entro una cisterna comune B, che può essere o di legno o di pietra.

La figura 94 rappresenta un recipiente ottagono, fatto di pietra commesse insieme, e tenute insieme parte da cerchi di ferro *e e* e parte dal fondo piatto *a a*, pure di metallo. Le commessure sono giunte a scanalatura, e tra le scanalature si pone del luto affine di renderle di perfetta tenuta. Un piccolo focolare sotto il fondo *a a* produce il calore per lo scaldamento, e il detto fondo può resistere all'azione corrosiva degli acidi, perchè difeso da un doppio piano di quadrelli di terra refrattaria o da lastre della stessa terra. Il coperchio *m m* è di pietra ed è co-

Figura 94.

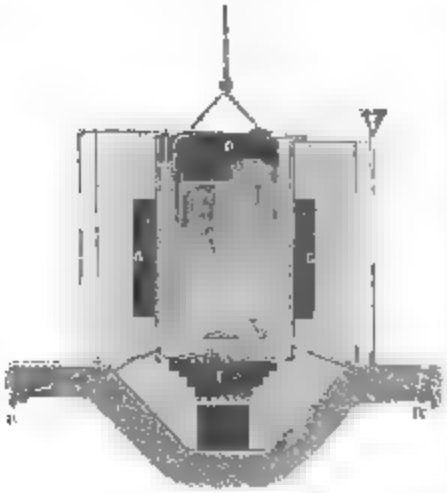


perto da cemento, contiene un'apertura *o* per la carica degli ingredienti, un tubo o condotto *p* per lo sprigionamento del cloro, ed un tubo od imbuto *q* pel versamento dell'acido.

Nella figura 95 si ha un terzo apparecchio fatto con disposizioni molto diverse dai precedenti. A è un recipiente di piombo che si empie di acqua fino ad un certo punto; B è un vaso di arenaria per l'acido cloridrico; C un vaso conico, pertugiato, di ar-

gilla inattaccabile, entro cui si contiene il manganese in pezzi; D è un piccolo gasometro, pure di argilla inattaccabile; E il tubo di sprigionamento pel cloro; F il focolare per lo scaldamento di A; GG il camino pel fumo; T R' è un tubo di terra, con chiave

Figura 95.



per la scarica del liquido da B; R un tubo consimile per iscaricare l'acqua da A; T' un tubo di piombo per aggiungere acido cloridrico in R, quando occorra

Paltrason immaginò uno speciale apparecchio per lo sviluppo del cloro, molto lodato dagli autori inglesi, e che merita perciò di essere menzionato in quest'Opera

Esso ha forma, visto al di fuori, di un tino cilindrico e più largo che alto (fig 96). *aaa* è il recipiente, fatto di pietra arenaria, d'onde si produce il cloro; è chiuso al di sopra con un coperchio *b*, ed ha un'apertura *c*, che poi si chiude, per introdurvi gl'ingredienti generatori del cloro. In *d* è confitto un tubo o canna dalla quale esce il gas prodotto; e sulla stessa linea da un lato e dall'altro porta due fori, uno pel mestamento dell'acido e l'altro per iscaricare il fondo. In *ii* si ha un fondo interno, collocato a traverso del recipiente, e declive, all'altezza di 12 a 20 centimetri dal vero fondo Nel coperchio esiste pure un altro foro per cui passa il condotto *h* per l'intromissione del vapore, che scende fino al vero fondo, e per cui la corrente riscaldante può essere spinta fra i materiali Il recipiente è poi contenuto entro incassatura di lamiera di ferro *ff*, nella quale s'introduce il vapore pel riscaldamento dal di fuori.

Ma un notevole inconveniente si riscontrò nell'apparecchio descritto, cioè che, rompendosi o crepando il recipiente di pietra, tanto da uscirne dell'acido, si aveva a perdere molto tempo per toglierne detto recipiente e riattarlo affinchè tornasse a perfetta tenuta Per evitare tale inconveniente, pensò di far costruire la doppia cassa di ferro, colle pareti della parte interna perforate, come si vede nella fig 98, intromettendovi il recipiente di pietra, ma

Figura 96

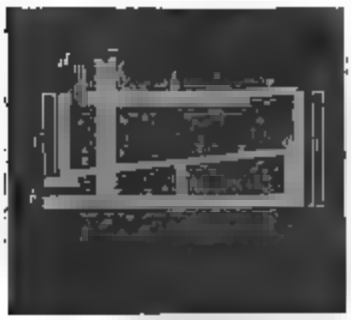
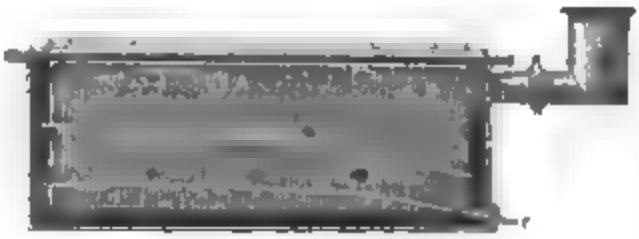


Figura 97.

emergente in modo col suo orlo, da superare di 15 a 20 centimetri l'altezza della cassa. Intorno all'orlo del recipiente è confitto un cerchio di ferro *aa*, un tantino più largo della grossezza della pietra, tanto da lasciarne uno spazio di 1 centim a 2 tutto all'intorno; *bb* è la sporgenza che posa su quella della cassa inferiore Le due sporgenze sono fermate insieme con caviglie e rese impermeabili dall'acqua con cemento. Il fondo dello spazio fra l'orlo superiore del recipiente e il cerchio metallico è coperto con una striscia di gomma elastica vulcanizzata Uno strato di argilla refrattaria alto 2 centim. vi sta compresso in mezzo, e il rimanente dello spazio *bb* si empie di piombo fuso, il quale vi sta in modo da rendere impermeabile all'acqua ed al vapore, sotto notevole pressione, tutto lo spazio compreso fra il di fuori del recipiente di pietra e la parete esterna della cassa di ferro Comunica poi col detto spazio, mediante il cannone D D, un serbatoio di lamiera di ferro E, del diametro di 25 a 30 centimetri e dell'altezza di

tre piedi, che s'innalza per due piedi circa al di sopra del livello del recipiente di arenaria, porta un tubo di piombo o condotto *d* per l'ingresso del vapore che serve a scaldare, in ogni occorrenza, tubo il quale continua e si avvolge due o tre volte intorno alla cassa di ferro più interna, come si vede in *d d* (figura 98), nello intraspazio tra essa e la cassa esterna, e finisce in *e*, uscendo dalla seconda cassa. Quando si incomincia il lavoro, si fa entrare pece calda nel serbatoio E, finchè ne sia pieno tutto lo spazio C C C (fig. 97) fra la parete esterna di ferro e quella del recipiente di arenaria, e mediante D, in modo, cioè, che l'intera cassa metallica ne rimanga quasi riempita.

Figura 98



Fino ad ora trattammo dello sviluppo del cloro dalla mescolanza di acido cloridrico liquido e perossido di manganese, o di acido solforico, sale comune e il detto perossido, ma ragione vuole che pure si accenni e si discorra di altri metodi, in cui o si fa agire l'acido cloridrico in istato gassoso, ovvero si estrae il cloro da materiali, tra cui non sono annoverati gli ossidi del manganese.

Fabbricazione del cloro col mezzo dell'acido cloridrico gassoso sul perossido di manganese. — Mangham propose per primo di valersi del gas cloridrico prodotto dalla reazione dell'acido solforico sul cloruro di sodio per sviluppare il cloro, conducendolo nel perossido di manganese in pezzi, scaldato a 55° c. e contenuto in apparecchio cilindrico. Seybel e Henri modificarono alquanto questo processo, facendo arrivare l'acido sul manganese coperto con acqua, e Seybel lo mè in polvere, e mantenuto in continuo movimento col mezzo di un agitatore. Essendo processi poco usati, basterà che se ne abbia fatto un breve cenno.

Produzione del cloro coll'acido cloridrico e con altri gas. — Binks propose di inviare il gas acido cloridrico entro canne di porcellana e di arenaria, insieme coi gas sviluppati dalla calcinazione a rovente del nitrato di soda, in una storta di ferro, tenendo le proporzioni di quattro volumi di gas cloridrico e d'un volume degli altri. N'ebbe una mescolanza di cloro, azoto ed acqua, che fece gorgogliare nell'acqua liquida per separarne l'acido cloridrico indecomposto.

Propose ancora di decomporre il gas cloridrico (due volumi) col gas acido carbonico (un volume) facendoli passare entro canne di arenaria scaldate a rovente. Ne ottenne una mescolanza di cloro, di ossido di carbonio e di acqua.

Oxland operò con una mescolanza di un volume di gas acido cloridrico secco e due volumi di aria atmosferica, che introdusse in un forno di riverbero e ben lutato, perchè i gas non potessero uscirne che pei condotti. Il forno era pieno di pietra pomice e scaldato al calore rosso. Per l'azione della pomice, tra l'acido cloridrico e l'ossigeno dell'aria succede tal reazione onde si genera nell'acqua e si svolge del cloro libero.

Julien indicò l'amianto e la spugna di platino siccome materiali più atti della pomice per conseguire la reazione.

Fabbricazione del cloro dai cloruri metallici. — Longmaid fece sviluppare il cloro dall'azione dell'aria secca, fatta affluire sopra una mescolanza di pirite arrostita e di sal comune, ovvero sopra una mescolanza di un solfato metallico e di sale comune, e sopra un cloruro metallico, e Thubierge raggiunse lo stesso scopo conducendo una corrente d'aria nel protocloruro di ferro acido, scaldati in recipienti pertugiati di argilla.

Longmaid operava entro una fornace rettangolare di circa 20 piedi di lunghezza e di 7 piedi di larghezza, a perfetta tenuta d'aria, e scaldata all'interno dalla fiamma del focolare. L'aria secca era introdotta nella camera della fornace col mezzo di un ventilatore, ed i gas ingenerati, condotti per una canna di legno di 12 metri di lunghezza e di 30 centimetri di luce, passavano a gorgogliare nell'acqua affine di spogliarsi dell'acido cloridrico e dell'acido solforoso che traevano con sè.

È da avvertire che la quantità di azoto e di aria atmosferica la quale rimaneva in mescolanza col cloro impediva che l'ipoclorito di calce potesse raggiungere un titolo superiore a quello del 20 per 100.

Fabbricazione del cloro col mezzo dei cromati e dell'acido cloridrico. — Mac-Dougall e Rawson fecero agire l'acido cloridrico sui cromati e sui bicromati per ottenerne il cloro, con che rimase un residuo di cloruro di cromo, misto col cloruro del metallo che in istato di base saliificava l'acido cromico. Tale residuo essi trattarono con acido nitrico e distillarono, con che si svolgeva dell'acido cloro-

drico e si avrà un misto di nitrato di cromo e di nitrato della base che stava associata coll'acido cromico. Per mezzo del calore i nitrati erano poi decomposti per ottenerne dei gas nitrosi, che facevano mescolare con aria atmosferica e indi gorgogliare per una serie di vasi contenenti dell'acqua, dimodochè il gas nitroso, trovandosi alternamente in contatto dell'aria e dell'acqua, finiva per convertirsi in acido nitrico. Il residuo della calcinazione dei nitrati contenendo in cromato e bicromato, era posto di nuovo in opera coll'acido cloridrico per ottenere del cloro.

Shanks dispose diversamente l'operazione per lo svolgimento del cloro dai cromati. Si valse di cromato di calce, che introdusse in rompente distillatorio fatto di arenaria, ed aggiunse molto acido cloridrico fino al punto che la mescolanza acquistasse un bel colore verde d'erba.

La reazione si manifesta da sè e comincia innanzi non altro, finchè la metà del cloro sia sprigionata, quando rallenta, si riattiva scaldando col vapore o con altro mezzo affinchè tutto il cloro si possa sviluppare.

Il residuo della distillazione consta di una mescolanza di cloruro di cromo e di calcio in soluzione, che si fa scolare in grande serbatoio di arenaria, per indi sopraffondervi dell'acqua calda e mescolare insieme ben bene. Vi si aggiunge della calce idratata con acqua in forma di latte di calce, e si rimescola finchè tutto l'acido rimanga neutralizzato, e poi si aggiunge altro latte di calce quanto basti perchè si trovi in proporzione da precipitare tutto l'ossido di cromo, e da avanzarne inoltre in quantità sufficiente perchè ritenga dello acido qualora sia convertito in acido cromico.

Si lascia deporre il precipitato, si fa scolare la soluzione sovrastante di cloruro di calcio, si pone il precipitato a seccare, e quando è indurito a sufficienza, si introduce in fornace chiusa, nella quale sono dei fori per l'ingresso dell'aria, che deve permettere tra il misto di calce e l'acido di cromo. Si tiene la fornace ad un calore rosso scuro, e l'ossidazione si compie con rapidità, di guisa che entro breve tempo tutta la massa è trasformata in cromato di calce.

Processo di Dunlop, in cui si usa l'acido nitroso e l'acido cloridrico. — Dunlop immaginò un nuovo processo per conseguire l'effetto, il quale fu posto in opera nell'officina di Tennant a Glasgow. Consiste essenzialmente nella reazione che succede fra l'acido cloridrico e l'acido nitroso col concorso del calore, per cui fra i due acidi mescolati si ingenera dell'acido nitroso, dell'acqua e del cloro libero, come dalla equazione seguente

$$\underset{\text{ac. cloridr.}}{2ClH} + \underset{\text{ac. nitrico}}{AzHO^3} \quad \underset{\text{ac. nitroso}}{AzHO^2} + \underset{\text{acqua}}{H^2O} + \underset{\text{cloro}}{2Cl}$$

Se, in cambio di mescere i due acidi formati, si mescolassero del cloruro di sodio, del nitrato di soda e dell'acido solforico, si scorgerà è manifesto che, mentre si formerà del bisolfato di soda, si svolgeranno contemporaneamente dell'acido cloridrico e dell'acido nitrico, i quali, incontrandosi in istato nascente, daranno origine ai prodotti che sono rappresentati nella seconda parte del equazione.

Si opera entro grandi cilindri di ghisa, foderati nell'interno con mattoni, ed aventi 1 metro ed 80 cent. di diametro e 2 metri e 20 cent. di lunghezza. Altri autori affermano che si procede con cilindri di maggiore grandezza, cioè di 3 metri di diametro e di 3 metri e mezzo di lunghezza. Tali cilindri sono collocati in un forno, e si scaldano a fuoco nudo portandone la temperatura da 200 a 250 e continuando il fuoco per 36 ore, tempo sufficiente perchè la reazione sia compiuta.

In ogni cilindro della misura minore si introducono 600 chil. di nitrato di soda e 1200 di sale marino, aggiungendovi tanto di acido solforico a 52° Baumé (altri dicono a 60°) perchè dalla decomposizione dei due sali con acido resulti un residuo di bisolfato di soda. Se i cilindri sono delle dimensioni maggiori, si allora la carica si fa con 1200 chil. di nitrato di soda e 2400 di sale marino.

I gas che escono dall'apparecchio, e che sono un misto di cloro, di acido nitroso, con acido cloridrico eccedente, passano entro sempi vasi di piombo, a due colli, pieni di acido solforico concentrato, fino all'altezza di 60 centimetri all'incirca. Si hanno da cinque a sei di tali vasi, disposti uno dopo l'altro, comunicanti fra di loro, e per cui i gas passano successivamente. La notevole pressione che producono gli strati dell'acido solforico non è priva di utile per l'andamento della reazione, perchè giova a moderare il sobbollire troppo vivace che si fa nell'interno dei cilindri.

I gas lasciano discolto acido nitroso nell'acido solforico e formarono per tal modo dell'acido solforico nitroso, il quale è poi adoperato a decomporre il nitrato di soda per la fabbricazione dell'acido solforico col metodo comune (vedi SOLFORICO ACIDO, chim. ind.).

Rimangono il cloro e l'acido cloridrico da essere separati, a quest'effetto sono condotti a filtrare dal basso all'alto attraverso ad una colonna di coke, su cui cade in opposto, cioè dall'alto al basso, uno zampillo d'acqua, nella quale il gas acido si condensa, il cloro rimasto solo, seguita innanzi e si rende nella camera di assorbimento. In cambio della colonna di coke per la condensazione dell'acido cloridrico, si usa pur anco un tamburo pieno di selce bagnata.

Il residuo finalmente che rimane nel cilindro generatore e che è di bisolfato di soda, può servire anco pure per decomporre cloruro di sodio, e sviluppare

acido cloridrico, od a formare solfato di soda, da smerciare in questo stato, o da fabbricarne soda artificiale.

Un'officina pel cloro che sia condotta nella maniera ora designata, deve essere unita necessariamente con altra in cui si fabbrichi l'acido solforico, affine di trarre vantaggio dall'acido nitroso.

Oltre ai processi fino ad ora descritti per la preparazione del cloro, il cui uso è di lungo tempo, ed almeno, se di recente, appartiene già alla pratica industriale, se ne hanno altri non peranco accettati nelle grandi officine di produzione, di cui tuttavolta si deve tener parola, perchè lo potrebbero essere da un giorno all'altro.

Cloro preparato col perossido di manganese, l'acido cloridrico e l'acido nitrico. — Schloesing avendo osservato che una mescolanza di perossido di manganese, di acido cloridrico e di acido nitrico, scaldata a temperatura crescente fino a 122°, svolge cloro libero e lascia nitrato di manganese, il quale, a sua volta, per calcinazione si scinde in perossido ed in vapore rutilante, concepì il pensiero di tentarne l'applicazione per la generazione continua del cloro. Per le proporzioni degli acidi trovò conveniente una mescolanza in cui gli acidi cloridrico e nitrico, considerati anidri, e l'acqua fossero nella proporzione di:

HCl	12
Az^2O^5	23
H^2O	65
	100

Scaldando il liquido acido sul perossido di manganese a temperatura conveniente, ritrasse dal 90 al 96 di cloro per le 100 parti della quantità teorica che avrebbe dovuto ottenere, senza che apparissero vapori rutilanti.

Esponendo poi alla calcinazione il nitrato di manganese risultante dalla reazione precedente, vide come a 195° la decomposizione divenisse vivacissima, sprigionando del gas nitroso, non contenente nè azoto libero nè protossido di azoto; condensando indi il gas in una seguenza di bottiglie a due colli con entro dell'acqua, l'acido ipoazotico vi si scompose in modo da consegnare il 91 per 100 dell'acido nitrico già adoperato, e della densità di 34 Baumé.

Ne consegue che dai tre primi ingredienti può aversi cloro, acido nitrico rigenerato ed un residuo di perossido di manganese, su cui si può agire nuovamente. Sebbene questo processo mostri di avere da riuscire economico, tuttavolta, da quanto ci è noto, non fu sperimentato con apparecchi in grande, nè accolto fino ad ora dall'industria.

Cloro preparato dal bicloruro di rame. — Laurent di Henen propose l'ottenimento del cloro dall'azione del calore sul bicloruro di rame, il quale, scaldato ad un dato punto, perde la metà del suo cloro, riducendosi in protoclorure, ma che può riacquistarla quando si tratti con acido cloridrico.

A quest'effetto si prende del bicloruro di rame idratato e si scalda tra 100° a 150°, finchè sia convertito in una polvere di un bruno giallognolo. In allora è divenuto anidro, si mescola colla metà in peso di sabbia, si introduce in istorte di ghisa come quelle del gas illuminante e si scalda fra 250 e 300° e non di più: per tal modo il bicloruro di rame svolge del cloro e si riduce in protoclorure.

La storta, acciò non sia corrosa dal cloro, dev'essere spalmata internamente con una pasta di terra grassa e di carbone in istrato di 6 a 7 millimetri.

Compiuto lo sviluppo del cloro, si estrae il residuo dalla storta e gli si aggiunge dell'acido cloridrico in proporzione di un atomo per un atomo del sottoclorure di rame. Il sottoclorure si scioglie e si espone la soluzione all'aria finchè sia trasformato in bicloruro, la qual cosa si conosce, poichè, facendone cadere qualche goccia nell'acqua distillata, non si forma precipitato.

Bastano dodici ore di esposizione all'aria perchè il protoclorure sia convertito in bicloruro. Si fa svaporare la soluzione fino a cristallizzare, e quando è fredda si raccolgono i cristalli, si pongono a sgocciolare, e seccati che sono, si mescono con sabbia per ottenerne nuovo cloro.

Il processo di Laurent fino ad ora non fu accolto dall'industria, per alcune difficoltà di manipolazione. Malet propose di modificarlo partendo dal protoclorure di rame, che propose di tenere all'aria finchè si sia trasformato in ossiclorure, il quale, trattato poi coll'acido cloridrico, può dare nascimento a cloro libero.

L'assorbimento dell'ossigeno si fa spontaneamente dal protoclorure ed a temperatura ordinaria; se l'aria è umida abbastanza, succede in poche ore, specialmente rimovendo la materia, scaldando avviene più rapida, e fra 100 e 200°, concorrendovi il vapor d'acqua, avviene quasi istantanea. Quando il protoclorure è trasformato in ossiclorure e si opera da 100 a 200° gradi, versandovi sopra dell'acido cloridrico, sarà immediatamente trasformato in bicloruro anidro con sviluppo di vapore d'acqua.

Il bicloruro calcinato poi entro storta od altro apparecchio opportuno può svolgere immediatamente del cloro.

Le due reazioni tra l'ossigeno ed il protoclorure e l'altra tra l'ossiclorure formatosi e l'acido cloridrico possono succedere quasi contemporanee, di modo che, quando s'indirizzi una corrente d'aria mista col gas cloridrico sul protoclorure di rame, avviene l'assorbimento dell'ossigeno, mentre nel tempo stesso l'acido cloridrico si decompone, per cui si hanno a

prodotti il bicloruro di rame e vapore di acqua. Avertisce che si deve operare a temperature di circa 200°. Si può anche indirizzare l'aria nel protocloruro e simultaneamente farvi cader sopra a goccie l'acido cloridrico liquido.

Si devono usare a tal uopo storte cilindriche o di ghisa intonacate internamente con impastatura di terra refrattaria, poste orizzontali, da potersi rivoltare di continuo perchè si rinnovi la superficie del protocloruro polverulento, il quale dee essere composto con sabbia o cachino polverizzato. Mislot ottenne da 100 chil. di protocloruro di rame da 6 metri cubi a 7 di cloro, e siccome si possono fare da 4 a 5 operazioni nelle 24 ore, è manifesto che si otterranno in una giornata di lavoro da 30 a 36 metri cubi di cloro, il quale, assorbito dalla calce, può fornire da 200 a 300 chilogr. di cloruro decolorante. Le perdite del protocloruro sono piccolissime.

Deacon modificò ultimamente il processo fondato sull'uso del cloruro di rame, per renderlo sempre più industriale, disponendo le materie reagenti e l'apparecchio della fabbricazione nel modo che siamo per dire. Prova del solfato di rame e no imbevette dei mattoni o dei tubi di argilla comune o di terra refrattaria, che indi collocò entro storte cilindriche poste in fornace e scaldate esternamente da fuoco continuo. È manifesto che per l'azione del calore il solfato di rame deve rimanere decomposto e l'ossido metallico che ne risulta deve restare intimamente commisto coll'argilla, la cui porosità mentre ne rende moltiplicata la superficie, deve agevolare le reazioni sopravvegnenti.

Entro le storte contenenti argilla coll'ossido di rame si fa passare dell'acido cloridrico gazoso misto con aria e scaldato previamente affinchè non abbiano troppo da raffreddare l'interno delle storte allorchè vi si introducono. La corrente gazosa e calda si deve mantenere non interrotta e dell'opportuna rapidità, sia col mezzo di buon tiraggio, sia perchè si spinga innanzi per mezzo di pressione. La temperatura deve essere mantenuta fra 200 e 400°, e può salire fino a 450°, procurando che non s'alzi di troppo, perchè in allora si vaporizzerebbe del cloruro di rame, nè troppo bassa, perchè in allora la reazione procederebbe con poca attività.

L'acido cloridrico in contatto dell'ossido di rame dà origine a bicloruro di rame e ad acqua, l'ossigeno dell'aria intervenendo trasforma il bicloruro in oscloruro d'onde si svolge cloro libero, nuovo acido cloridrico riconduce l'oscloruro a bicloruro, e nuovo ossigeno dell'aria sprigiona altro cloro, dimodochè questo alternare delle reazioni succede al continuato che ben regolando l'ingresso dei gas e la temperatura delle storte, la produzione del cloro succede senza cessare, finchè non cessi l'afflusso dei gas generatori.

Deacon, per la maggiore economia della fabbricazione, mentre annesse da un lato una camera per la formazione del cloruro di calcio, dall'altro lato vi congiunse un forno per la soda artificiale, d'onde, come è noto, si fa sprigionare una quantità notevole di acido cloridrico nella conversione del cloruro di sodio in solfato di soda. Siccome poi per avere la corrente costante del cloro un solo forno per la soda non basterebbe, perchè dapprincipio se ne svolge l'acido cloridrico in abbondanza e in sullo fine con molta scarsezza, perciò è convenuto che si abbiano vari forni da soda che si fanno camminare alternatamente.

Quando occorra una corrente debole ma regolare di cloro Deacon preferisce l'uso dell'acido cloridrico liquido, il quale fa cadere in sottile rampillo sopra una superficie mantenuta calda perchè passi in vapore e si mescoli coll'aria, per indi introdursi nelle storte in cui è il composto di rame. Siccome poi in questo caso il vapore acquoso abbonda, fa d'uopo che l'apparecchio abbia delle disposizioni speciali, affinchè il cloro, che si troverebbe frammisto in eccesso coll'acqua, l'abbandoni ad un dato punto prima di entrare nella camera di assorbimento. L'aria che si deve mescolare coll'acido cloridrico non importa che la disoccupi in precedenza; piuttosto conviene che sia spogliata del gas acido carbonico, facendola passare sulla calce o per entro una soluzione alcalina.

Siccome poi il cloro ingrossato nelle storte si trova misto per eccesso coll'azoto dell'aria, coll'ossigeno non combinato, con vapor d'acqua, con acido cloridrico gazoso e con qualche altro gas, così importa che ne sia separato con mezzi appropriati. Quanto all'acido cloridrico ed al vapor d'acqua, si possono condensare per via di raffreddamento e coll'aggiunta di una colonna di calce a cco, oppur anche facendo passare l'affluente gazoso in una soluzione diluita di acido cloridrico, in cui si scioglie il gas cloridrico e poco di cloro. Quanto all'azoto ed ossigeno eccedenti ed agli altri gas, siccome non dannoeggiano la formazione del cloruro di calce, perciò non occorre che si pensi a separarli.

Processo di preparazione del cloro col mezzo del solfato di ferro e del sale marino. — Mactarlane pensò di estrarre il cloro dalla calcinazione del solfato di ferro insieme col cloruro di sodio e il peroxido di ferro, operando come segue. Si prende il vitriolo di ferro commerciale e si scalda finchè ne sia svanita l'acqua di cristallizzazione, senza che perda del acido solforico. Dopo la calcinazione si pulverizza e si mescola nella proporzione di 300 chil. con 225 chil. di sale marino già fatto decrepitare, e con 75 chil. di peroxido di ferro ottenuto dalla calcinazione di parte di ferro pure misto col 1/4 di sale marino e poi lavato. Le materie devono essere in polvere fine e mescolate intimamente, e

versato entro forno di calcinazione a muffola, od in altro forno avente le disposizioni occorrenti per l'operazione.

Quando si introducono sul pavimento del forno, quello deve essere già acidato a rovente, vi si stendono su strato con ravvolo, e si continua il forno, i cui prodotti di combustione, mescolati colla fiamma, girano intorno alla camera e spesso nella quale si compie la reazione, senza che vi abbiano ingresso. Frattanto, col mezzo di una macchina aspirante, una corrente d'aria è aspirata dal di fuori, fatta passare sulla calce viva, introdotta nella camera di reazione e condotta così a lambire la mescolanza degli ingredienti. Già a temperatura non elevata, tra il solfato di ferro e il cloruro di sodio succede una metatesi decomposizione, per la quale si ingenera del solfato di soda e del percloruro di ferro, la cui passando l'ossigeno dell'aria, cede a questo ossigeno in modo da scomporre il percloruro di ferro, convertirlo in perossido e svolgersi il cloro, il quale è portato via dalla macchina aspiratrice e spinto poi insieme a filtrare attraverso del coke bagnato, perchè gli ceda l'acido cloridrico che seco anche trasportava, e indi si raccolga nella camera di assorbimento, in cui dalla calce è bagnato con produzione di cloruro decolorante.

È della massima importanza che non si spinga troppo in alto il calore nella muffola o camera di decomposizione, bastando che sia al rosso scuro, dacchè il fonte degli ingredienti si liquefarebbe, discorrerebbe scorrevole ed assorbirebbe vapori di percloruro di ferro, e ad ottenere il cloro importa che la massa non si liquefaccia, nè sabbiata nè ricada spossandosi. Il perossido di ferro si aggiunge per impedire tale inconveniente, dacchè si notò che previene l'agglomerazione della materia ed aiuta lo sprigionamento del cloro.

Allorquando la calcinazione fu condotta fino ad un certo punto, e che la massa non fornisce più cloro, si sospende l'azione della macchina aspiratrice, e si fa cadere il residuo entro uno spazio apposito perchè vi si raffreddi, d'onde si passa in recipiente sottostante. Si rinnova allora la carica e si dà mano ad una seconda operazione e così di seguito, continuando senza interruzione.

La materia residua è frattanto trasportata in altro forno speciale, munito con intonaco ammonizzato fino sopra un pavimento di calce viva e di ocre basiche, ove si converte in solfato di soda e solfato di ferro, dei quali poscia si ritrae della soda artificiale e si riproduce del solfato di ferro.

Processo per ottenere il cloro dal manganese di calce. — Weldon ebbe a riconoscere che allorquando si fa passare una corrente di aria atmosferica in una mescolanza di perossido di manganese e di calce, stemperata nell'acqua, purchè la calce vi si trovi nelle proporzioni di un equivalente chimico per un equivalente puro del perossido di manganese, questo si trasforma compiutamente in permanganato, che può successivamente essere posto a reagire coll'acido cloridrico per averne del cloro. Il processo si eseguisce nel modo che si verrà descrivendo. Abbiasi il residuo della reazione tra il perossido di manganese e l'acido cloridrico, d'onde fu preparato il cloro, e lo fiano entro cisterna od altro recipiente adatto, e gli si mesce del carbonato di calce, per neutralizzarne l'acidità e far deporre il manganato di ferro e l'allumina che continuasse in soluzione. Eseguita la neutralizzazione si fa passare con mezzo di tromba il liquido chiaro dalla cisterna in un serbatoio posto al di sopra, e vi si lascia per alcune ore, acchè deponga quelle materie che tuttavia permanessero in sospensione, che sogliono essere solfato di calce, ossido di ferro, calce ed allumina. Il liquido sovrastante, limpido e di bel rosso, consta di una soluzione di cloruro di manganese e di cloruro di calce, si fa scolare in altro vaso, e gli si mesce della calce idrata in quantità bastevole per decomporre il cloruro di manganese e perchè ne rimanga un altro proporzione di libera, in dose di un equivalente per un equivalente del cloruro di manganese formatosi.

Facendo gorgogliare in allora un affluente di aria nel liquido vedesi tosto che la tinghia si bianca di protossido di manganese e di calce comincia ad oscurare, perchè il protossido si converta in perossido, e si continua così aria bachè si pervenga ad una fatta tutta nera. Si decanta il liquido sovrastante che è limpido, si raccoglie in pozzetto sottoposto, e mediante una pompa si introduce nell'apparecchio in cui deve reagire coll'acido cloridrico.

Ciò che sopravanza sono capo morto del processo descritto è una soluzione di cloruro di calce, e siccome si dispendio principale nella fabbricazione del cloro col metodo usuale si riferisce al consumo del manganese è manifesto che il costo del prodotto deve rimanere diminuito, poichè il manganese va recuperato di operazione in operazione per servire alle conseguenti. Weldon accennò rimedio ad altri mali, che qui non importa di ricordare, bastando che si dica come, a seconda dei calcoli da esso fatti, mentre per ciascuna tonnellata di cloruro di calce si spendono 125 lire nella compra del manganese, nella produzione del manganato di calce non si spende oltre le 19 lire per la stessa quantità.

Weldon ebbe ad osservare alcuni particolari degni di nota e pel chimico e per l'industriale. Se il cloruro di manganese in soluzione e che fu trattato colla calce non rimane compiutamente decomposto, per cui nel liquido si trovi accolta una combinazione di protossido di manganese, l'aria agisce lentamente e non si termina la perossidazione, mentre che succede l'opposto allorquando il liquido, entro cui sta sospeso il protossido suddetto, contiene in soluzione

un composto di perossido. Se, per esempio, si fa gorgogliare dell'aria entro poltiglia liquida di protossido di manganese, contenente del protocloruro puro di manganese, la perossidazione procede assai male, giacchè, adoperando si conduce l'aria nel misto di protossido e di calce entro soluzione di cloruro di calcio, si ingenera un prodotto alquanto solubile di perossido, il quale colora il liquido di bruno, ed in allora la perossidazione avviene con somma rapidità. Si suppone che il composto bruno e solubile risulti da una combinazione del perossido di manganese e di calce, sciolta nel cloruro di calcio.

Poichè, qualora contenesse del ferro o del manganese in proporzione un po notevole, il prodotto ne acquisterebbe un colore bigio o grigiognolo, e quando contenesse della magnesia risulterebbe molto igrometrico, per la formazione del cloruro di magnesio, mondo avidissimo dell'umidità.

Modo di estinguere e di preparare la calce per la fabbricazione dell'ipoclorito.

Descritti i varii modi con cui si estrae il cloro per la preparazione del cloruro di calce od ipoclorito che si dica, passeremo a parlare della calce che si usa ad assorbire il gas ed a conseguire il prodotto finale.

La calce dev essere sfiorita coll'acqua o idratata, perchè senza di ciò non avverrebbe l'assorbimento del cloro, e quella che si preferisce a tal uso dev essere pura al possibile, esente di quella qualità che si chiama calce grassa.

Il bagnare la calce con acqua per sfiorirla, ossia l'operazione dell'idratarla, domanda certe cautele che non devono essere mai trascurate. L'acqua che si usa non deve nè recedere nè scarseggiare, quando eccedesse, il prodotto si aggiomerrebbe agevolmente e la clorurazione procederebbe a rilento. Quando scarseggiasse, tutta la calce non convertita in idrato rimarrebbe inattiva, e però si otterrebbe un prodotto meno ricco di cloro di quello che si desidera.

Affine di ben riuscire nell'idratazione, si stende su piano la calce viva in uno strato dell'altezza di 10 a 12 centimetri e per lo più in quantità di 15 a 20 chil. per volta. Si fa uso di acqua di pioggia, la quale si sparge sulla calce col mezzo d'inaffiatoio, e non troppo per volta, finchè la calce si scindi spontaneamente, rigonfi ed emani vapori d'acqua: a questo segno si deve smuovere con spatola di legno per iscoprire quelle parti che rimasero non idratate e che per conseguenza si devono bagnare.

Quei pezzi che, per essere mal cotti, tardassero troppo a gonfiare, dovranno essere tolti, e più anche i non cotti. L'idrato di calce riesce in forma di una polvere sottile, leggera, secca a' tatto, e si passa per setaccio di maglia fina, a separarne i frantumi e pezzetti della parte che non sfiorì o non potè sfiorire. Tanto nell'operazione dell'idratare, smuovendo la calce, quanto nel setacciarla occorrono alcune avvertenze, importanti per la salute degli operai, poichè, sollevandosi per l'aria e rimanendovi sospesa a lungo, la polvere è respirata con danno alla salute di chi lavora. Perciò in alcune officine si costume stimmanente di setacciarla per barratto chiuso, con che si evita il caso che si sparga all'intorno.

Dopo abbondantata si conserva per 8 a 10 giorni, essendosi avvertito che di tal guisa diviene più atta ad assorbire il cloro. Ciò forse deriva dall'essere, quando è di recente idratazione, formata di un misto di particole idratate e di altre parimenti anidre, fra le quali, stando in contatto prolungato, si compie trasmutazione di acqua tra quelle che ne contengono più delle strette bisogno e quelle che ne sono prive, dacchè non si saprebbe con qual altro modo spiegare il fatto dell'aumento di reagibilità acquistato col rimanere a sè per qualche tempo.

Per meglio riuscire nell'idratazione Warrentrapp e Schrœter insegnarono di procedere nel modo seguente: si prendono i pezzi della calce viva, scelti tra i migliori, e si collocano in pala di legno foracchiata, si immergono nell'acqua e si si tengono finchè si gonfino e sia a termine la reazione principale, in allora si toglie la pala dall'acqua, si lascia sgocciolare e poi si getta la calce sopra un'aia. Si replica con altra calce viva, che, gonfiata, si getta sulla precedente, e si seguita fino ad averne in mucchio la quantità occorrente: già sfiorita ed in polvere quasi secca. Si inaffia allora con inaffiatoio, smuovendola di continuo con rastello, e colla pratica si arriva in breve a conoscere il grado maggiore di idratazione per la buona riuscita del cloruro decolorante. L'idrato di calce divenuto polverosa si passa per setaccio. Scorso qualche tempo, si stende il mucchio in istrato dell'altezza di 4 a 5 centimetri lasciano a ciò alcune ore. I pezzi non sfiorati si fanno smacinare entro barile girante e che contiene palle di ferro.

Un buon idrato di calce per cloruro decolorante deve contenere da 6 ad 8 per 100 di acqua di più che non l'idrato seccato a 100°.

Avuta la calce preparata, si passa ad esporla ai vapori di cloro, e questa si fa in due modi, per via secca cioè, e per via umida: ecco si hanno i due cloruri di calce, il solido ed il liquido, tra i quali i chimici moderni ammettono che sia una certa diversità di costituzione, siccome fu anche avvertito in CLORURI SCOLORANTI (chim. gen.).

Fabbricazione del cloruro di calce per via secca.

Comunque sia l'apparecchio da cui si svolge il cloro, e comunque gl'ingredienti adoperati, il gas

dev'essere sempre lavata e raffreddata perchè, qualora tenesse seco dei vapori acidi, questi andrebbero a combinarsi colla calce e ne sottrarrebbero una parte all'azione del cloro, e qualora fosse non raffreddata contribuirebbe ad aumentare la temperatura della calce e perciò ad accrescere una porzione del cloruro decolorante sopraccennato.

Un apparecchio già rappresentato dalla fig. 87 a p. 292 segnata la camera di assorbimento entro cui il cloro e la calce si incontrano. Tale camera o condensatore appartiene da B a C. Ha la larghezza di un metro, la lunghezza di quattro metri ed è costruita di materiali resistenti all'azione corrosiva del cloro senza soffrire alterazione, che sogliono essere o pietra silicea, od arenaria, od anche pietra calcare di grande durezza, che poi si cementano con mastice bitumoso. Il lato della camera da cui si introduce il cloro è privo di calce per un dato spazio (così fino al mercurio) ed è fatto per modo che qualora vi si condensi del vapore acquoso scenda a raccogliersi in un catino g ed altro recipiente col mezzo di canaletta la quale si immerge per alcuni centimetri nel liquido contenuto dal catino, acciò rimanendo chiuso, non consenta uscita al gas che si sprigionerebbe. Dal mercurio o fino all'estremo opposto, la parte di pavimento interessata è occupata dalla calce, che vi è distesa in istrato non più alto di 5 a 10 centimetri. Per caricare la calce si apre la porta o finestra H, che poi si tura perfettamente dopo avere compiuta la stratificazione. Nel coperchio o tetto della camera è infitto un cannello di sicurezza f il quale comunica coll'interno, e si piega al di fuori ad arco, scendendo per questo braccio fino entro un vaso con acqua nella quale si tuffa di poche linee, perchè il gas che si svolge a sprigionarsi per esso non trovi troppa pressione.

Il caricamento della calce si eseguisce per diverse maniere: talvolta mandandola dentro in carriuole, che poi si rovesciano verso un lato acciò si vuotino, talvolta gettandola a palate, od altre volte ancora col mezzo di aperture che sono nel tetto della camera e che poi si turano con lastre. Introdotta che sia, si deve uguagliarla in istrato uniforme per quanto si possa, valendosi di un rastrello di legno o di ferro bitumato, fornito di lunga manica. Eseguita la distribuzione per tutto il pavimento si chiude H, fermando la chiusura con traverse di legno e rassicurandola contro la parte della camera con lute argillose. Non prima di avere dato ordine e fine alla carica della calce l'operaio si volge a provocare la generazione del cloro.

In certe fabbriche le camere di assorbimento si fanno con pentre di terra o di ghisa coperte con grossa spalmatura di vernice di asfalto, ovvero con legno bitumato, o con pietra bellita nel bitume. Il tetto vi è pure a vôlta, ma di vôlta molto larga e spalmata internamente con bitume secco. Non è raro che si veggano camere di muratura refrattaria cementata col bitume ed rivestite di mattoni comuni, coperte superficialmente da un mastice di resa e bitume, ed in Inghilterra è frequente l'uso di grandi casse di legno, foderate internamente con lamiere di piombo.

Non appena si incomincia l'introduzione del cloro, che si fa a metà del lato della camera in cui entra fig. 87, e preferibilmente dal tetto e parte superiore, tosto la calce comincia ad assorbirlo. È indispensabile che se ne corri in isciupo in guisa che succeda lento e regolare impiegandovi un tempo, che per ciascuna operazione fino alla saturazione della calce, suole raggiungere le 14 alle 20 ore. Per lo più nelle fabbriche ben condotte si dispongono le cose con tale precauzione che a sera lo svolgimento del cloro abbia cessato e la calce se ne rimanga intera, si chiude, incomodola così l'intera notte, nel mattino si apre, le si dà aria, e se ne opera il vuotamento.

È indispensabile il lento e regolare sviluppo del cloro, perchè, siccome nel reagire colla calce svolge calorico, se affluisse in copia soverchia darebbe nascimento a troppo calore ad una volta, la temperatura della calce oltrepasserebbe certi limiti, al di là dei quali il cloruro di calce sopraccennato si scomporrebbe in cloruro di calcio e cloruto di calce, con che perderebbe la sua forza decolorante. La camera descritta, colle dimensioni indicate, e la calce in istrato sottile, serve ottimamente, perchè il pavimento sempre va raffreddando la calce stessa sopra, e l'area spaziosa impedisce pure che il calore si vada accumulando. I pratici conseguono di regolare lo andamento delle cose con tale norma, che la temperatura della calce reagente non valichi i 35 a 37° centigradi, altri avvertono che si può senza danno lasciare sia calce che raggiunga i 50°. Ma pare veramente che si abbia da attendere piuttosto ai primi che ai secondi, dacchè risulta dalle esperienze dello Scheurer-Kestner, come il calore svolto dalla reazione, sebbene agevoli l'assorbimento del cloro, non di meno ciò succede fino al grado termometrico di 55°, oltrepassando il quale si verrebbe a scomporre il prodotto.

La stagione estiva, come fu osservato dai pratici, riesce sfavorevole alla fabbricazione del cloruro di calce, dacchè se allora non si viene ad una ricchezza di cloro attivo che superi il 33 per 100, mentre nell'inverno il prodotto ne può contenere fino a 37 per 100. Ciò deve derivare precipuamente dalla maggiore lentezza con che viene sottratto il calore sopraccennato dalla reazione, onde accumulandosi nella calce ne porta la temperatura oltre quei termini non quali il composto decolorante si converte in cloruro di calcio e cloruto di calce.

Durante l'operazione si usava di promuovere lo assorbimento del cloro smuovendo la calce col mezzo di rastelli di ferro verniciati, con lungo manico, e facendo che la parte sottostante venisse di sopra e la sovrastante andasse di sotto. I manichi dei rastelli uscivano da alcuni fori della camera, onde poterli spingere innanzi e indietro senza che si avesse da assorbire del cloro. Al presente da parecchi si abbandonò tale manovra, essendosi conosciuto che la calce fissa il cloro compiutamente anche senza che si smuova.

Si conosce che la saturazione è giunta al termine dall'accostare una lista di carta tinta in azzurro col tornasole all'estremo esterno della canna *f* (fig. 87), d'onde escono i gas non assorbiti dalla calce; se arrossa senza scolorare, o scolorando con molta lentezza, l'assorbimento procede ancora, se, dopo arrossata, si scolora in breve, in allora è segno che il cloro esce fuori in quantità e la calce ne è saturata.

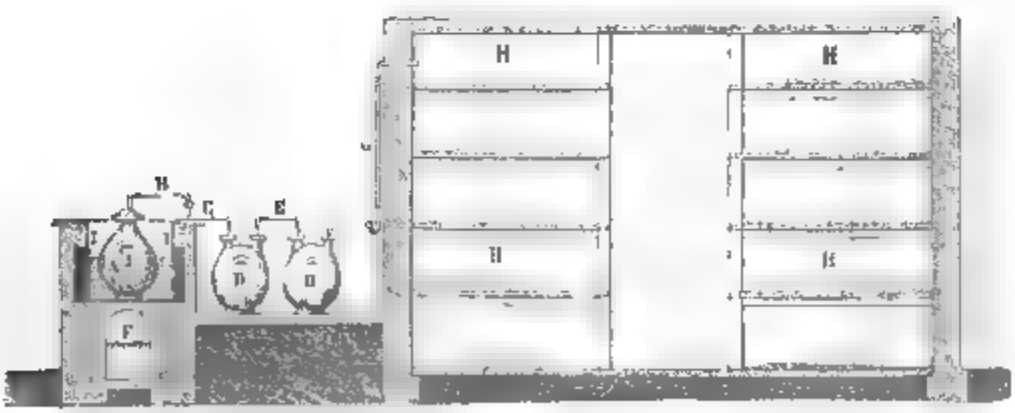
A questo punto, come avvertimmo, si lascia turato per la notte e si estrae il prodotto nel mattino seguente, poi si ricarica per una seguente operazione, rinnovando eziandio gli ingredienti nell'apparecchio sviluppatore del cloro, osservando sempre che la quantità di cloro ottenibile da quelle del manganese e dell'acido cloridrico introdotti riesca proporzionata all'occorrente per saturare la calce, onde le due rinnovazioni si abbiano a fare contemporaneamente, senza perdite nè da un lato nè dall'altro.

Non è di tutte le fabbriche la cautela di condurre l'operazione in maniera che si finisca nella sera, non è raro che si proceda senza tale riguardo, si apra la porta di scarica poco dopo compiuta la saturazione, e si rinnovi tosto la calce. Gli operai si espongono, principalmente in questo caso, a respirare molto cloro, e ne soffrono tosse pertinace, accompagnata talvolta da sputi sanguigni. Loro fu consigliato di tenere in pronto del latte, o dell'acqua in cui furono stemperati degli ovi con zucchero; ma lieve è il vantaggio che ne ritraggono. Fu pure suggerito che tengano alla bocca un pannolino imbevuto di alcole, perchè il cloro feltrandovi frammezzo o mischiandovisi al vapore, reagisce immediatamente e dà origine a prodotti meno perniciosi di esso.

Nelle fabbriche inglesi l'apparecchio condensatore consta spesse volte di lunga camera rettangolare TT (fig. 89, pag. 593), formata di pietre di arenaria inalterabili dagli acidi e cementate con mastice di solfato di barita e di olio di lino. A ciascun termine della camera è una porta, pel cui mezzo si carica la calce e poscia si estrae il cloruro ingenerato. Il cloro è condotto da una canna che vi discende pel tetto o fondo superiore. Nel mezzo della camera sta un rastello di ferro incatramato, che porta una catena da un lato e dall'altro, ciascuna delle quali esce pel suo estremo da un foro che è nella porta che le sta di prospetto: serve per essere tirato ora verso una porta, ora verso l'altra, affinchè col suo moto alterno rimescoli la calce ed agevoli così l'assorbimento del cloro. La camera è lunga da 8 a 10 metri, con larghezza e lunghezza proporzionale, ed è tenuta lontano dall'apparecchio generatore del cloro da un condotto molto lungo, affinchè il cloro vi giunga raffreddato al possibile, perchè, come sappiamo, quanto più l'assorbimento succede a bassa temperatura, tanto meglio il prodotto riesce di buona qualità.

Nelle fabbriche francesi si costuma di condurre il cloro sulla calce entro camere che hanno diversi piani, fatti di legno resinoso, come sarebbe il pino, ed a certa distanza l'uno dall'altro (fig. 99). La calce è distesa in istrato sottile, cioè non più alto di

Figura 99.

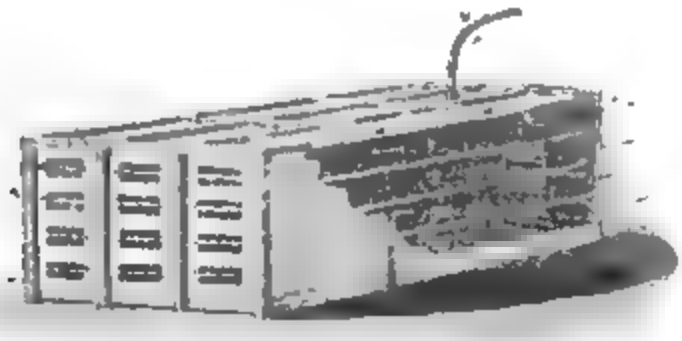


due centimetri all'incirca piano per piano; il cloro vi entra dall'alto, perchè, essendo un gas pesante, tende a discendere, e nel discendere lambisce la calce e la satura successivamente, procedendo dal-

l'alto al basso. Nella figura citata, oltre l'apparecchio generatore del cloro, non diverso da taluno di quelli che furono descritti in precedenza, si vede una doppia camera, per taglio verticale, in cui il cloro è introdotto per mezzo della canna G. Da piano a piano vi è comunicazione libera, per cui il cloro passa dall'uno all'altro continuando nella sua reazione.

Un'altra disposizione di una camera a diversi piani è quella che è rappresentata dalla fig. 100. È costrutta con lastre di pietra inattaccabili, unite e cementate accuratamente con mastice bituminoso e

Figura 100.



rinforzate da una robusta armatura di legno, come si vede dalla figura. Può avere le dimensioni di circa 7 metri di lunghezza per 4 metri di larghezza e 3 metri di altezza, ma se ne fanno di altre misure proporzionate alla quantità di cloruro decolorante che si deve produrre nella fabbrica. La camera porta nell'interno tre piani orizzontali, e fatti di lastre di arenaria, ed anche di lastre di vetro di poco prezzo, in modo che, compreso il fondo, la calce vi possa essere distesa in quattro strati l'uno al disopra dell'altro. Inoltre suol essere divisa per la lunghezza in due o tre scompartimenti, che insieme compongono un'associazione di due o tre camere congiunte, la data figura rappresenta una camera a tre scompartimenti. Da un piano all'altro intercede una libera comunicazione, la quale è tra uno degli estremi di ciascun piano e la parete prossima della camera, per esempio, il piano T aderisce interamente alla parete A', ma lascia uno spazio libero nel lato opposto, cioè vicino alla parete A, per lo contrario, il piano T' aderisce alla parete A e lascia lo spazio libero verso A', mentre il piano T'' è disposto alternamente come il piano T. Il cloro, che entra pel condotto M ed occupa lo spazio compreso fra il tetto ed il piano superiore, dopo essersi ivi diffuso, è costretto a discendere nel secondo piano dal lato di A, dal secondo piano deve passare nel terzo pel lato A' e così va circolando, come anche viene espresso dall'indicazione delle faccie che sono nella figura.

Nel davanti e nel dietro della camera si hanno porte che si tengono chiuse, durante l'operazione, col mezzo di tavolati di legno C C' C'' C''', federati di piombo e controformativi col mezzo di traverse di legno. In ciascuno dei tavolati è un foro circolare per cui passa il manico di un rastello di ferro incatramato, che può essere spinto innanzi o tirato indietro, come si vede in L L' L'' L''', all'oggetto di rimuovere la calce. Per non avere un foro in ciascuna porta, si preferisce di associare tre rastelli per ogni piano, in modo che coi manichi rispettivi facciano capo ad un manico comune, movendo il quale sono messi tutti e tre ad una volta.

La calce è stratificata sopra ogni piano all'altezza di 6 a 7 centimetri, ciò eseguito, si chiudono le porte, si fermano colle traverse, e si fa giungere il cloro lentissimamente pel condotto di piombo M, il quale nello sboccare entro il tetto si divide in tre bracci, ciascuno dei quali entra in ciascuna delle tre camere. Ogni tre o quattro ore un operaio fa agire i rastelli per rimuovere la superficie della calce.

L'operazione dura quattro giorni; nel quarto si schiudono le porte perchè l'eccesso del cloro possa svanire, ed allorquando l'aria vi è divenuta respirabile, si estrae il cloruro e si carica immediatamente nei barili, dove si calca e si chiude tosto, poichè, come è noto, se non fosse chiuso si andrebbe alterando.

Composizione del cloruro di calce solido e modo con cui reagisce in diverse circostanze. — L'idrato di calce non assorbe tutto il cloro che in modo assoluto sarebbe indicato dalla teoria, qualora dovesse trasformarsi completamente in ipoclorito e cloruro di calcio. Diamo qui in succinto le cifre esprimenti la composizione del cloruro decolorante, o miste d'ipoclorito e cloruro di calcio, quale si riscontra in varii autori.

	Cloruro decolorante in polvere		Cloruro liquido
Cloro	32,4	49,0	43,6
Calce	51,1	38,6	34,3
Acqua	16,5	12,4	22,1
	100,0	100,0	100,0

Nella prima e terza formola l'acqua è considerata in proporzione di 4 equiv., e nella seconda di un equiv. soltanto, quindi le differenze notevoli tra la quantità di essa e quella del cloro, da quelle a questa formola.

Tenendo conto del cloro, secondo che trovasi distribuito nel cloruro decolorante, parte, cioè, in ipoclorito, e parte in cloruro di calcio, si hanno le seguenti cifre

Ipoclorito di calce	49,3
Cloruro di calcio	38,3
Acqua	12,4

Ma dalla fabbricazione industriale il cloruro decolorante non ci perviene che tutto al più con 41 per 100 d'ipoclorito, e più comunemente con 36 a 37 del suddetto composto, mentre vi suol essere 2 per 100 di clorato di calce, il quale non possiede punto di azione decolorante. Brande e Phillips nel cloruro commerciale trovarono.

Ipoclorito di calce	32,65
Cloruro di calcio	25,34
Calce	25,57
Acqua	16,44

Fresenius, dal canto suo, non vi riscontrò che

		In equiv.
Ipoclorito di calce	20,72	1,00
Cloruro di calcio	25,51	1,23
Calce	23,05	2,20
Acqua	24,72	

Esaminando l'azione solvente dell'acqua, replicando dieci volte le digestioni su 50 gr. di cloruro decolorante, con quantità crescenti di acqua, cominciando da 80 gr. di essa, ottenne da prima 20 gr. di soluzione filtrata, poscia 30, in appresso 100, poi 120, indi 150, indi ancora poco più di 150 per due volte; 200 per l'ottava volta e 300 per la nona e per la decima. Avendo cercato quanto d'ipoclorito e di cloruro di calcio fosse contenuto in ciascuna soluzione, riuscì ai numeri

Soluzione	Ipoclorito di calce	Cloruro di calcio
1ª	4,5371	15,9137
2ª	5,2254	7,6451
3ª	3,6068	2,6064
4ª	1,6004	0,9897
5ª	0,4772	0,2971
6ª	0,1600	0,1198
7ª	0,0602	0,0487
8ª	0,0128	—
9ª	0,0060	0,0067
10ª	0,0039	0,0043
Residuo	0,1389	0,0321

Il cloruro di calce decolorante fornito dal commercio, se fu ben fabbricato, è una polvere bianca e secca, priva di grumi, che poi si va umidendo all'aria, si fa deliquescente, svolge ossigeno con lentezza, e finisce per convertirsi in un liquido oleoso di cloruro di calcio, privo di azione decolorante. Svolge debole odore cloroso. Scaldandolo sprigiona ossigeno, talvolta con cloro, e va perdendo della forza decolorante. Quando la temperatura sia piuttosto bassa, un terzo dell'ipoclorito rimane decomposto, trasformandosi in cloruro e clorato, mentre gli altri due terzi restano inalterati; ma crescendo il calore, si svolge ossigeno e non si ha che cloruro di calcio a residuo

$$9CaCl^2 + 9CaCl^2O^2 - 12O + 17CaCl^2 + CaCl^2O^6$$

cloruro di calcio — ipoclorito di calce — ossigeno — cloruro di calcio — clorato di calce

Se poi spingesi il cloro ad operare in eccedenza, si riesce al detto effetto, cioè a svolgimento di ossigeno ed a residuo di cloruro di calcio. In soluzione il cloruro decolorante soggiace a somigliante decomposizione per lo scaldamento, ma con isviluppo di ossigeno puro, e lo stesso avviene anche a temperatura comune, se esposto alla luce o al sole si ha generazione di clorato. Gli acidi tutti, compreso il carbonico, ne svolgono o cloro od acido ipocloroso.

Quantità di materiali nella fabbricazione del cloruro di calcio puro, e spese occorrenti. — Nelle grandi fabbriche si carica l'apparecchio generatore del cloro con 3 a 5 quintali di manganese, e tre cariche durano circa 90 ore. Avendosi due generatori del cloro, caricati ciascuno dapprima con 5 quintali di manganese del titolo di 64 (cioè contenente 64 per 100 di perossido puro), indi rinnovando due volte le cariche con 4 quintali per generatore, si ottennero da 24 a 26 quintali di cloruro decolorante, della forza di 35 a 38 per 100, posti 14 quintali e mezzo di calce nelle camere di assorbimento. In altra fabbrica, essendosi prodotto l'acido cloridrico dal sal comune coll'acido solforico, si riuscì ai seguenti risultati

Sale comune	p.	2240
Acido cloridrico liquido ottenuto	»	2753
Manganese consumato, del titolo di 60 per 100	»	448
Cloruro decolorante della forza del 39 per 100	»	416

Nel Lancashire, in una grande officina, in cui si avevano otto generatori del cloro e cinque camere di assorbimento, si caricava ciascun generatore con 7 ad 8 quintali di manganese e 00 piedi cubici di acido cloridrico della densità di 22° Baumé, carica che durava 24 ore di tempo e dovevasi rinfrescare. In ogni camera si avevano 43 quintali di calce, occorreva una settimana per la saturazione, e si ottenevano 64 quintali di cloruro decolorante della forza del 35 per 100.

Circa alla spesa occorrente per una fabbricazione in grande, Payen fornì i dati seguenti:

	Lire
Acido cloridrico, chil. 2500 .	150,0
Perossido di manganese, chil. 700 .	105,0
Calce caustica, chil. 600	30,0
Carbone, 8 ettolitri.	27,5
Otto operai	24,0
Imposte, interessi, riparazioni, immagazzinamento, ecc .	48,5
900 chil. di cloruro decolorante, della forza di 32 per 100, costavano adunque . . . . . L.	385,0

Fabbricazione del cloruro di calce liquido. Allorquando si confrontano i due prodotti che si ottengono per l'azione del cloro sulla calce, uno in istato solido e preparato nelle maniere descritte, l'altro in istato liquido, fatto dal gorgogliare il cloro nel latte di calce, si osserva che tra l'uno e l'altro corre una grande differenza di attività decolorante, poichè il cloruro liquido è doppiamente attivo rispetto al solido. Tanto ciò è vero, che allorquando si sottopone al saggio clorometrico il cloruro solido, esso non va al di là dei 100°, o raramente gli oltrepassa, mentre il liquido può raggiungere il titolo di 200° ed anche più, il che significa che contiene il doppio di cloro attivo. Sarebbe adunque utilissimo di preferire il liquido al solido, qualora non si opponessero varie difficoltà. In primo luogo, l'eccedenza di calce che in istato di ossicloruro si riscontra nel cloruro solido, contribuisce a rendere stabile il prodotto, tantochè si può conservare per lungo tempo senza gravi alterazioni; il cloruro liquido, in cui tutta la calce è saturata di cloro, si decompone con facilità, onde non si mantiene della debita forza che per poco. In secondo luogo, la forma stessa del cloruro solido ne agevola il trasporto, sia pel minor volume che per la facoltà di chiuderlo in recipienti di poco costo e di facile maneggio, come sono i barili, mentre pel liquido il trasporto è assai difficoltoso, sia pel volume che occupa, sia per doverlo rinchiudere in recipienti di perfetta tenuta, fatti con materiali inattaccabili dal cloro. Ne risulta che il cloruro di calce liquido non dev'essere fabbricato che pel consumo che se ne fa nel luogo, e quindi in quantità non molto cospicua. Nondimeno, quando si tratti di città manifatturiere, nelle quali se ne faccia largo uso per l'imbianchimento dei tessuti o della pasta da carta, in allora se ne possono avere una o più fabbriche, e si dispongono degli apparecchi di una capacità alquanto notevole.

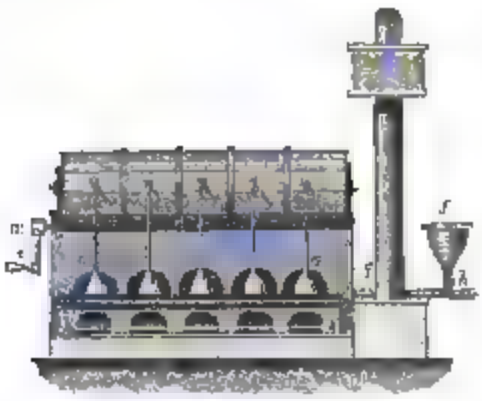
Uno dei modi preferiti a quest'uopo consiste nell'avere una specie di truogo semicilindrico, incavato in un grosso pezzo di pietra arenaria e di forma rettangolare allungata. La figura 101 lo rappresenta in A: è adagiato sopra un zoccolo di muratura. Al

Figura 101.

di sopra dell'incavo si colloca una cupola semicilindrica M, fatta di doghe di legno, congiunte insieme e spalmate con un mastice bitominoso, inalterabile dal cloro. Essa porta a metà della sua altezza, da un lato e dall'altro, quattro tubi di piombo $t t' t'' t'''$, che nell'interno s'incurvano e discendono fino a pescare per un centimetro circa nella parte del truogo che è occupata dal latte di calce, e comunicano con un apparecchio generatore di cloro, che può essere uno di quelli già descritti per la fabbricazione del cloruro di calce solido. A Mulhouse il cloro è fatto sviluppare da una serie di storte di vetro *a a* (fig. 102), ciascuna in bagno di sabbia separato, e questi scaldati in forno a galera *b b*, fatto di lamiera di ferro, foderato di argilla refrattaria. Il fumo ch'esce dal forno ha sfogo per un camino *q*. Quello che si vede da un lato di questa figura è replicato dal lato opposto, dove pure è un altro camino, che si viene a congiungere in una canna comune con quello già accennato (figura 103). Nell'interno del truogo A e pel lungo vi è un albero orizzontale M, che porta palette disposte ad elica, e che dev'essere girato di continuo, sia con una manovella *c*, oppure con una girella. Il latte di calce si carica per mezzo dell'imbuto *f*, che mette capo nel condotto *h*, il quale si tien chiuso durante l'operazione, e che si apre per estrarre il cloruro, allorquando fu formato. Il movimento impresso all'albero è all'oggetto di rimescolare l'idrato di calce perchè possa assorbire meglio il cloro, e d'impedire che il liquido si riscaldi

di troppo, specialmente nello strato in cui la reazione succede con maggior vivacità. La quantità

Figura 102.



di latte di calce che s'introduce per ogni carica consta d'un chilogrammo di calce viva stemperata in 27 a 28 litri d'acqua.

Conforme ad un altro modo si prepara anche il cloruro liquido valendosi di damegiane (fig. 104), le quali sono disposte a batteria ed aventi una forma speciale. Sono a tre gole, una delle quali è grande e di maggiore ampiezza delle altre due. Per la gola E si versa nella damegiana il latte di calce, che deve empirla in modo da formare chiusura vicino alla bocca di ciascuna gola, di guisa che il cloro che entra per la canna B, quando ha attraversato la calce e comincia ad eccedere, esca piuttosto pel tubo di sfogo grande che per la gola E. Il cloro dev'essere fatto sviluppare molto lentamente, tantochè la operazione duri dodici ore all'incirca, termine in cui la calce dev'essere saturata. Di ora in ora si rimuove la paletta T, che scende fino al fondo della damegiana, e ciò allo scopo di agitare la calce deposta e mantenerla sospesa nel liquido. Compiuta la saturazione, si estrae il liquido col mezzo di un sifone, si feltra, si lava la calce che rimase indisciolta, ed i lavacri raccolti si adoprano per l'operazione successiva.

Il tempo occorrente alla saturazione è di dodici ore all'incirca, trascorso il qual tempo, si lascia il liquido in quiete, acciò schiarisca e si possa decantare col sifone.

In alcuni luoghi della Germania si fa saturare la calce idrata, valendosi di barili, collocati orizzontali,

Figura 103.

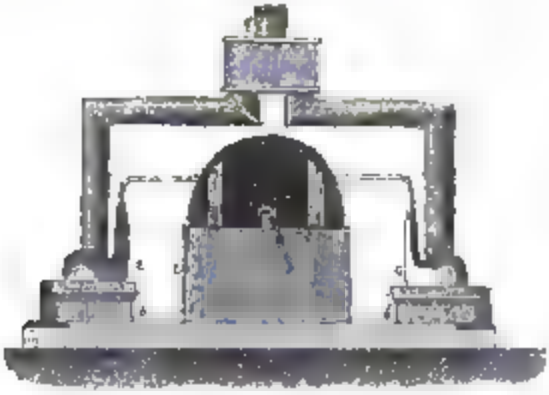


Figura 104.

e che si fanno rotare intorno all'asse, e pieni a due terzi della calce. L'asse è formato da una canna, vuota nell'interno e foracchiata, in cui s'introduce il cloro dal generatore mediante un tubo sottile che si fa entrare per uno dei capi dell'asse e vi si luta con cemento. Il barile è sostenuto fra due appoggi, e fatto girare con manovelle od in altro modo.

In altri luoghi, per di Germania, si hanno tre recipienti cilindrici, fatti di lamiera di ferro, della lunghezza di 4 metri e del diametro di 1m,50, sostenuti da una comune armatura di legno, con un'apertura nel dinanzi per ciascuno, per cui si carica la calce da clorurare, e poi si scarica, girevoli intorno ad un proprio asse, vuoto e foracchiato, in cui s'introduce il cloro. Sono mossi da un congegno comune, formato di un albero orizzontale, che ha tre eliche, ciascuna delle quali ingrana con un cerchio dentato fisso all'interno e prossimo al dinanzi di ogni cilindro. Il movimento giratorio dev'essere molto lento, tanto che non si compiano che da dodici a quindici rivolgimenti per ora, e le cariche per cilindro sono di 14 quintali di calce per volta.

Schlieper osservò che il cloruro di calce liquido, quando è in soluzione concentrata, si scompone svolgendo ossigeno a temperatura di 100°, mentre, se in soluzione diluita, non ne sprigiona neppure qualora si bolla per lungo tempo, ma si sdoppia in cloruro di calcio e clorato di calce.

19 GIU 18[illegible]

Altri cloruri decoloranti

Oltre il cloruro di calce, altri cloruri decoloranti sono adoperati nell'industria, per cui fa d'uopo conoscere il metodo di loro preparazione. Tali sono i cloruri decolorati ed *ipocloriti di soda, di potassa, di magnesia, di allumina e di zinco*.

Cloruro di soda o liquido di Labarraque. — Il cloruro di soda, ed ipocloriti di soda, porta comunemente il nome di liquido di Labarraque, perchè questi ne fu l'inventore. Per prepararlo si fa uso di due processi diversi, con ciascuno dei quali si può riuscire ad un prodotto di buona qualità.

Nel primo processo si prendono 20 chilogr. all'incirca di carbonato di soda cristallizzato, che si sciolgono in 100 litri di acqua. Si versa la soluzione in una damigiana comune e vi si fa gorgogliare una corrente di cloro, continuandola finchè il liquido segni 8° all'areometro di Baumé. Così preparato contiene una certa quantità di bicarbonato di soda, il quale, benchè essere nocivo, torna vantaggioso, poichè contribuisce a rallentare l'alterazione a cui soggiace spontaneamente col tempo.

Si eseguisce il secondo processo prendendo 10 chilogr. di cloruro di calce decolorante, della forza di 100° clorometrici, e sciogliendolo in 100 litri di acqua. Si filtra per tela e si lava con altri 20 litri di acqua il residuo insolubile. Ciò fatto, si prendono 20 chilogr. di carbonato di soda cristallizzato e si sciolgono a caldo in 40 litri di acqua, e la soluzione bagnida ancora si versa nel liquido di cloruro di calce. Succede una doppia decomposizione, per cui la calce precipita in stato di carbonato, ed il liquido filtrato contiene il cloruro ed ipoclorito di soda. Si filtra, il carbonato di calce raccolto nel filtro si lava replicatamente con acqua, e si fa uso dei lavacri per sciogliere il cloruro di calce di una nuova preparazione.

Cloruro di potassa o acqua di Javel. — Anche questo liquido porta il nome del suo inventore, possiede proprietà analoghe a quelle del liquido di Labarraque, e si usa come il precedente, specialmente in lunga soluzione, per l'imbianchimento.

Si prepara o direttamente col cloro e la potassa, o per doppia decomposizione.

Nel primo processo si opera come per il cloruro di soda, tranne che si modificano alquanto le proporzioni degli ingredienti. A questo uopo si sciolgono 7 chilogr. di potassa commerciale di buona qualità in 100 litri di acqua, e vi si fa gorgogliare il gas cloro finchè il liquido abbia acquistata la densità di 8° Baumé. Se il cloro si facesse gorgogliare in una soluzione concentrata del carbonato di potassa, si vedrebbe precipitare della silice, e il gas acido carbonico non comincerebbe a svilupparsi se non dopo lungo tempo, perchè dapprima l'acido carbonico espulso dal cloro si fissa sul carbonato non ancor decomposto e forma del bicarbonato, il quale poi non si converte in ipoclorito se non mantenendo lungamente col cloro.

Quando si fa arrivare del cloro in un misto di 24 parti di potassa carbonata ed una parte di calce, si ottiene un composto secco, formato d'ipoclorito di calce, cloruro di potassio e bicarbonato di potassa, possedente un forte potere d'imbianchimento.

Cloruro di magnesia o ipoclorito di magnesia. — Clausson insegnò a preparare questo prodotto coll'aggiungere al cloruro di calce liquido una quantità equivalente di solfato di magnesia in soluzione, cioè versandone tanto quanto si vegga che occorre per dare precipitato. Pigliano nascimento ipoclorito di magnesia che rimane nel liquido, e solfato di calce che si depone sedimentato per la massima parte.

Si può anche preparare col cloro fatto gorgogliare nella magnesia caustica stemperata nell'acqua, in forma di latte, ma è un processo meno semplice e meno economico del precedente.

Le soluzioni di ipoclorito di magnesia sono raccomandate per il biancheggiamento delle stoffe più delicate e preferibili degl'ipocloriti di soda, o di potassa, o di calce, ed anche dell'acqua di cloro.

Bolley fece eseguire alcune esperienze di confronto da Zukrisch tra l'ipoclorito di magnesia e quello di calce, per il valore decolorante comparativo dell'uno e dell'altro, ed osservò: 1° che le stoffe di lana bianca nell'atto d'essere si scoloravano più presto coll'ipoclorito di magnesia che non con quello di calce; 2° che la paglia fu imbianchita meglio nell'ipoclorito di magnesia, alquanto più rapidamente e con più solidità, senza che divenisse bruna, come suole succedere col cloruro di calce. Avendo poi cercato quale dei due composti si conservi più a lungo, trovò che il cloruro di calce, dopo tre giorni di esposizione all'aria, dimostrava una forza decolorante maggiore di un terzo di quella che manifestava il cloruro di magnesia ch'era stato posto in condizioni uguali. Da ciò adunque apparisce la necessità di adoperare l'ipoclorito di magnesia nel giorno stesso in cui si deve adoperare, per averlo nella pienezza dell'attività che gli appartiene da principio.

Ipoclorito di allumina. — Orioli propose l'ipoclorito di allumina come un materiale accomodato per lo imbianchimento e la disinfezione. Si prepara mescolando quantità equivalenti di cloruro di calce liquido e di solfato di allumina. Succede decomposizione immediata, per cui si depone solfato di calce e nel liquido rimane ipoclorito d'allumina.

È un composto instabilissimo, che agisce rapidamente sopra tutte le materie organiche colorante, dimodochè può essere paragonato per la forza al cloruro di calce unito con un acido, ma che possiede al di sopra di questo il grande vantaggio di

rimanere di rendere sicura durante tutto il tempo dell'operazione. In effetto l'ipoclorito di allumina convertendosi in cloruro d'allumina senza di capo che intervenga un acido esterno, non fa che abbandonare il proprio ossigeno, il quale agisce decolorando. Il cloruro d'allumina poi che si separa nell'imbianchimento secondo un solo contattato, si dimostra utile in parecchi casi, come nella decolorazione della pasta da carta perché ne previene e ne impedisce la fermentazione, tanto che può essere conservata per varie mesi senza che si veggia mutata sensibilmente.

Orioli trovò pure che l'ipoclorito di allumina può giovare come mezzo di conservazione delle materie animali, preservandole dalla putrefazione, perché distrugge i principii fermentatori e si combina colla materia albuminoide e i tessuti gelatinosi. Si riconobbe capace di fare da mordente nella tintura, come l'ossido di alumina, perché al calore del bagno tutto l'acido ipoclorico si sviluppa e l'allumina rimane combinata colla fibra.

Ipoclorito di zinco — Balard avendo fatto conoscere che mescendo dell'ipoclorito di calce col solfato di zinco si precipitano solfato di calce ed ossido di zinco, mentre rimane in soluzione l'ossido ipoclorico, fece pensò di giovarsi di tale reazione, per ottenerne una composizione sbiancante specialmente per gli spazi bianchi nella stampa dei tessuti tinti colla robbia. A questo scopo dopo la tintura si preparano con un misto di 4 parti di solfato di zinco, 5 p. di gomma e 10 p. di acqua, mescolò e secca, lasciò lo passò in tino, contenente una soluzione di cloruro di calce del a densità di 2° Baumé. Gli spazi impressi rimangono bianchi colorati, mentre i colorati si sequestrano più vercità.

Warrentrapp, posteriormente, consigliò la mescolanza di cloruro od ipoclorito di calce e di cloruro di zinco, essendosi già riconosciuto che i due composti, associati in soluzione, producono effetti d'imbianchimento tanto rapido quanto quello del cloruro di calce con un acido, senza che si abbia a temere la corrosione e l'indebolimento della fibra. Una soluzione di cloruro di zinco, quale si forma sciogliendo lo zinco a caldo ed a saturazione nell'acido cloridrico di 22° Baumé, raggiungendo l'intensità dell'ipoclorito di calce, come farebbe metà peso di acido solforico concentrato. Per sbiancare la pasta di carta si preferisce il cloruro di zinco coll'ipoclorito di calce, al solfato di zinco, perché questo si ha prima più certamente di ferro che non il solfato, e il solfato porta costa troppo. Non è a dimenticare come l'uso dell'ipoclorito di zinco non escluda quello del cloruro, quando si eccedetta usando l'agente decolorante.

Il misto di cloruro di zinco e d'ipoclorito di calce può anche valere per la purificazione dell'alcool di grani, per distruggere il cosi detto olio di patate.

Modi diversi di utilizzare i residui derivanti dalla reazione per cui è prodotto il cloro nelle fabbriche dei cloruri decolorenti

I prodotti derivanti dagli ingredienti da cui si fa sviluppare il cloro contengono principalmente di protocloruro di manganese, quando si adoperarono acido cloridrico e perossido di manganese, oppure di un misto di solfato di soda e solfato di manganese, quando si procedette coll'acido solforico, il sale comune ed il perossido. Siccome il manganese ha un certo valore, pare che si dimenticare il costo del cloro, si tentò un certo numero di utilizzare i composti di esso derivanti dalla operazione.

Il cloruro di manganese concentrato si usò in proposito ed usato per la purificazione del gas illuminante. Lubimoff lo applicò insieme col cloruro di calcio per fabbricare il cloruro di bario, dapprima neutralizzandosi la soluzione acida con carbonato di barite, che poi mescolò con solfato di barite e bitantrace in polvere (300 a 400 parti di cloruro di manganese liquido, 100 parti di solfato di barite; 30 a 35 parti di bitantrace in polvere), evaporando e scaldando fino ad arrivare una massa pastosa da cui si sprigionano fiammelle di ossido di carbonio e continuando a calcinare per tre a quattro ore.

Succede tale reazione per cui si forma del solfuro di manganese insolubile e del cloruro di bario solubile. Decompone eccedendo il cloruro di manganese colla calce, ritraendone dell'ossido di manganese e del cloruro di calcio, il quale può usare per ridurre il solfato di barite in cloruro di bario, oppure anche operò mescolando 100 parti di solfato di barite, 40 di bitantrace, 150 di cloruro di manganese liquido neutralizzato e 12 di calce e di carbonato calcare.

Altri chimici e manifatturieri cercarono in numero diverso di rivendicare il manganese derivante dalla produzione del cloro, trasformandolo in ossido sbiancante assegnato perché, reagendo sull'acido cloridrico, potesse fornire nuovamente il cloro. Fu proposto di decomporre il solfato di manganese ed anche il cloruro col mezzo della calcinazione, ed il cloruro colla calcinazione ed il vapore nel tempo stesso.

Fu proposto ritornando di separare il protossido di manganese dal cloruro e calcinarlo all'aria per convertirlo in ossido maggiore. Fu lavato, immaginato e suggerito eccedendo altri processi di rivendicazione, che qui non importa accennare, dacché non riuscirono nella pratica industriale, bastando che si descrivano quei metodi in ispecie i quali o divennero industriali o si è probabilità che lo diventino.

Processo di decomposizione del cloruro di manganese col mezzo del calore — Elliot cominciò a separare il ferro dal cloruro di manganese liquido coll'aggiungervi un poco di calce.

Separa il liquido dall'ossido di ferro depositato per gli successivi altri calcari, con che la precipitazione del protossido di manganese, così formando un composto chiaro ed impedire l'accesso dell'aria. Il protossido di manganese, separato dal cloruro di calcio che rimane nella soluzione, è adoperato poscia a precipitare il ferro da altro liquido, tanto da avere una soluzione purissima di cloruro di manganese, la quale si concentra e bastano per avere la materia secca. Questa deve essere stratificata su quattro o cinque piani, entro forni di riverbero, dove è calcinato per 14 ore, trascorso il qual tempo, si estrae il piano inferiore, nel cui posto si fa passare il seguente, che si rimuove per altre 24 ore, e in tempo modo si procede sugli altri piani, finchè tutta la sale introdotta sia stata esposta pel dato spazio al maggior grado di calore.

La materia deve essere rimossa di quando in quando per rimuovere la superficie, ed è introdotta una corrente di vapor d'acqua per agevolare la decomposizione del cloruro di manganese e svolgerne l'acido cloridrico, che si fa condensare nelle maniere abituali.

Se ne ottiene dell'ossido di manganese formato da un misto di protossido e di perossido che si può usare di nuovo per la produzione del cloro.

Walters propone di precipitare col mezzo del ferro gli ossidi di manganese dai residui della preparazione del cloro, amministrando del solfato di ferro o dell'ossido di manganese. È un processo applicabile nel caso in cui si abbia svolto il cloro da una miscelanza di acido solforico e di acido cloridrico nel perossido di manganese. Egli pure usò di calcinare il solfato di manganese entro una sporta di storta per ritrarne dell'ossido di manganese come residuo fisso, e degli acidi solforoso e solforico che loro passano nella camera di piombo in cui si fabbrica l'acido solforico.

Processo per precipitazione dell'ossido ed espansione all'aria ed al calore. — Si precipita la soluzione di manganese col carbonato di soda, o col solfuro di soda, e sotto calore; il precipitato si lascia sedimentare e si calcinare poi si lava per togliere le materie solubili dagli ossidi del manganese. Quando si adoperò un solfuro alcalino per precipitare il manganese, se ne ha un solfuro di manganese da cui si può ritrarre il solfo col mezzo di un acido, che ne svolge idrogeno solforato, il quale fatto ardere, produce dell'acido solforoso che poi si trasforma in acido solforico. Ovvero anche si può abbruciare il solfuro di manganese entro fornace a con affluente di aria, per cui si formano dell'acido solforoso e dell'ossido di manganese. Il solfuro arde come fa l'esca e la temperatura deve essere mantenuta ad un grado molto al disotto della fusione della ghisa.

Si può anche precipitare l'ossido del manganese col mezzo dell'ammoniaca delle acque del gas illuminante, indi calcinare il precipitato sopra un letto di ceneri o di calce.

Processo per via di calcinazione del carbonato di manganese. — Si prende la soluzione del cloruro di manganese e si versa in recipienti appropriati affinchè depongi tutte le materie insolubili, poi vi si aggiunge lentamente del latte di calce in modo da precipitare il sesquiossido di ferro, l'allumina e la silice. La quantità della calce deve essere tralasciata allorquando il precipitato cessa dal possedere il colore rosso caratteristico del sesquiossido di ferro. Si lascia in quiete indi si decanta il liquido chiaro entro un campo bianchiccio di lamiera di ferro, fornito di agitatore. Vi si sopraversa della creta calcare in fina polvere e bene stemperata nell'acqua e poi si chiude il tino a chiusura perfetta, e vi si introduce un sifone di vapore d'acqua, sotto pressione di due a quattro atmosfere. A termine di quattro ore all'incirca tutto il cloruro di manganese reagì col carbonato di calce, indi nel liquido si trova sciolto del cloruro di calcio, ed il manganese è deposto in istato di carbonato; si lascia in quiete, si decanta il liquido e si leva accuratamente il precipitato, che poscia si trasporta sopra un piano inclinato a sgocciolare ed a seccare. Fatta questa prima decantazione, si versa in casse di lamiera di ferro fornite di ruote, le quali si fanno passare entro vasta galleria fatta di mattoni ed a volta, capace di contenere quarantatre di tali vagoncini. Ogni galleria ha in lunghezza di 16 metri, in altezza di metri 3.2 e in larghezza di 3.6. Si riscalda col mezzo di un focolare di mattoni refrattari il quale sbocca al centro del fondo della galleria ed è connesso col tubo più lontano per mezzo di due tubi di metallo giacenti sopra l'uno e l'altro dei lati del focolare. Si produce una temperatura uniforme di circa 315° per cui l'ossido di manganese da prima si scioglie, indi si torrefà ed assorbe l'ossigeno dell'aria affluente trasformandosi per gli otto decimi in perossido e per due decimi in ossidi minori del manganese. Durante la calcinazione il carbonato di manganese dapprima perde l'acido carbonico, e indi nel perossidarsi gradatamente aumenta di colore, diventando nero. Questo processo fu immaginato da Dunlop ed è praticato industrialmente nell'officina di Glasgow.

Rossie esaminò accuratamente l'azione del calore sopra il carbonato di manganese, e trovò che a temperatura di 300° tutto l'acido carbonico è scacciato, e che, dopo tre ore di calcinazione, il prodotto ottenuto contiene 73.14 per 100 di perossido.

Processo per via di ossidazione degli ossidi minori. — Hanka fu il primo a proporre di convertire col mezzo del nitrato di soda gli ossidi minori del manganese, valendosi di una parte di nitrato, di due parti di bisolfato di soda (residuo della reazione tra l'acido solforico e il cloruro di sodio) e di tre

parti di ossidi inferiori e di carbonato di manganese, ogni cosa in istato secco, e calcinando entro storte di lamiera di ferro. Ne ottenne del solfato di soda, del gas nitroso e del perossido di manganese, e si valse del gas nitroso per condurlo sopra un altra parte di ossidi inferiori del manganese, scaldati al rosso scuro, affine di perossidarli.

Gaity indicò un processo non dissimile, calcinò, cioè, a calore moderato un misto di 72 p. di cloruro secco di manganese, ed 84 p. di solfato di manganese, con 85 p. di nitrato di soda, avviando il gas nitroso risultante nelle camere di piombo per la fabbricazione dell'acido solforico. De Sussex ed Arrott preferirono invece di trasformare il cloruro di manganese in ossido ed in carbonato e mescerne 2 p. con 3 p. di potassa o soda, caustiche o carbonate, fondendo poscia in forno di riverbero con libero accesso dell'aria, lisciviando con acqua la massa raffreddata, ed esponendo all'aria il liquido, e trattandolo con gas acido carbonico, con che si ricompone il carbonato alcalino e precipita perossido di manganese. Tale reazione succede perchè gli ossidi manganosi, fusi con un alcali, danno origine a manganato alcalino, che poscia si decompone, lasciando precipitare del perossido.

Kuhlmann figlio modificò eziandio ultimamente il processo fondamentale, dirigendo i vapori nitrosi ad ingenerare dell'acido nitrico, il quale effetto calcinò dentro storta di terra una mescolanza di cloruro di manganese e di nitrato di soda, con che si svolgono acido nitroso ed ossigeno e rimane un misto di cloruro di sodio e di ossido di manganese con perossido.

I vapori nitrosi, condotti a disciogliersi nell'acqua, danno nascimento ad acido nitrico, in forma contemporaneamente del biossido di azoto, il quale, in contatto dell'ossigeno atmosferico, produce nuovi vapori nitrosi, d'onde con acqua si ha dell'altro acido nitrico. Egli verificò che da 100 p. di nitrato di soda si possono conseguire, col detto mezzo, da 125 a 126 parti di acido nitrico del peso specifico di 1,320. Con altri cloruri (di rame, ferro, magnesio, calcio) e il nitrato di soda si giunge ad uguale risultamento.

L'ossido di manganese prodotto, stando al Kuhlmann, consterebbe di 3 atomi di perossido e 2 di protossido, ma Péan de Saint-Gilles, che esaminò il metodo di Kuhlmann, trovò che il residuo contiene del cloro, e corrisponde ad un oscicloruro di manganese, rappresentato da 1 atomo di protocloruro, 2 atomi di protossido ed 1 atomo di perossido ($2MnO + MnCl^{II} + MnO^{IV}$). La reazione nella calcinazione comincia a 220° c. e si prosegue per otto a dieci ore, svolgendo dell'acido nitroso.

Hanfely propose un altro metodo, il quale consiste nell'esporre le perle di rame inverniciate all'azione del cloruro di manganese. Si opera dentro un apparecchio, consistente in una serie di recipienti di pietra comunicanti fra di loro. Tali cisterne sono piene di minerale di rame povero, stato già torrefatto in modo da averne abbruciato il solfo. Il cloruro di manganese è versato nella prima cisterna, d'onde passa per le seguenti. Il rame rimane disciolto a termine di una settimana, e quando il minerale è esaurito, si toglie fuori e si rinnova la carica. Il liquido è in allora mescolato con nuova quantità di cloruro di manganese, e vi si versa da rendere di soda artificiale per precipitare il rame in istato di solfuro, che può essere indi ridotto a metallo, o trasformato in vitriolo azzurro.

CLORO ED IPOCLORITI (*farm.*). — L'uso del cloro come sostanza medicinale si fa rare volte. Fu proposto da Gannal in istato gassoso, commisto con molta aria, da essere respirato come rimedio contro le tisi polmonari, ma, da quanto è noto, con poco successo o veruno. Meglio si adopera per combattere l'infezione prodotta dall'assorbimento del gas idrogeno solfurato e dal solfidrato di ammoniaca, causa il quale può accadere quando si entra in certe fogne non ventilate, od anche nelle miniere di zolfo, d'onde tal data se ne sviluppa in copia da qualche crepaccio. In tali occasioni si usi prendere un pannolino, racchiudervi un pezzetto di cloruro di calce solido, e bagnarlo di aceto, si appone indi sotto le narici dell'asfittico, acciocchè il vapore di cloro, diffondendosi per le vie respiratorie ed invadendole a poco a poco, nel incontrare il gas solfidrico lo decomponga, e così contribuisca a togliere la causa principale del trista incidente. Ma è da avvertire, che non dovrebbe bastare il valersi dell'azione decomponente del cloro, essendo sarti indispensabili che si compari con altri argomenti efficaci, come pure non si ha da dimenticare giammai di non abbondare di troppo pel cloro stesso, essendo esso pure un gas asfissiante.

Il cloro fu eziandio proposto per l'esterno, come lavacro (ma dunque opportunamente) a detergere le piaghe purulenti e d'indole maligna, e come pomata contro la tigna e la scabbia, ed anche come pozione per l'interno, in forma di *bevanda edulcorata*.

Pomata di cloro.

Cloro liquido (soluzione acquosa di cloro)	p.	1
Sugna	»	4

Si prepara extemporaneamente con sugna purificata, mescolandole l'acqua di cloro, a poco a poco, entro mortaio di vetro, finchè i due ingredienti siano bene incorporati. Si deve introdurre in vaso con tappo smerigliato.

Pozione clorata.

Cloro liquido	gocce	da 15 a 20
Acqua stillata	gr.	125
Sciroppo semplice di zucchero fiorito	»	32

Si mescola e si somministra a cucchiaiate, conforme alla prescrizione del medico.

Il cloro liquido è la soluzione acquosa di cloro, e si prepara per l'uso medico col processo seguente

Preparazione del cloro liquido. — Si monta un apparecchio di Woulf, cioè con bottiglie a tre gole, la prima di lavacro, le due susseguenti per la soluzione del cloro, e loro si unisce un pallone collocato su bagno di sabbia per lo scaldamento (vedi fig. 80 a pag. 539)

Si può estrarre il cloro tanto da una mescolanza di 310 gr. di sale comune, 500 gr. di acido solforico a 66° B., 25 gr. di perossido di manganese di buona qualità e 400 gr. di acqua, quanto con 400 gr. di acido cloridrico, 240 di perossido di manganese, 100 di acido solforico concentrato e 100 di acqua, ed anche più semplicemente con una parte di acido cloridrico della densità di 22° B., e 2 p. di perossido di manganese

Nel primo caso il sale comune e il manganese devono essere polverizzati grossamente, e introdotti nel pallone, sopraversandovi l'acido solforico già diluito coll'acqua nella dose prescritta, nel secondo si introduce il manganese coll'acido solforico e l'acqua, e nel terzo il solo manganese, sopraggiungendo per ambedue l'acido cloridrico, che si versa a poco a poco dal cannello ad S, confitto nel turacciolo del pallone. Da prima la reazione procede a freddo, verso la fine si aiuta con blando calore. Le bottiglie in cui il cloro si deve sciogliere devono essere tenute a temperatura di circa 8° c., e circondate di un panno nero o di altro che le mantenga oscurate, la proporzione dell'acqua per la soluzione deve essere misurata in quantità di 120 a 160 gr. per 100 gr. del perossido di manganese, e soluzione ed acqua di cloro deve avere il titolo di 200° negli saggi cloronetrici. L'apparecchio dev'essere a perfetta tenuta, perchè il cloro tende a sfuggire per conoscere d'onde nasca (posto che nasca da qualche parte), si va tentando qua e là, accostandogli una bacchetta bagnata di ammoniaca liquida

L'acqua di cloro vuole essere conservata in luogo fresco, in recipienti ben chiusi a tappo smerigliato ed avvolti di carta o spalmati di vernice nera, poichè la luce e il calore, e più la prima, tendono a scomporla, con formazione di acido cloridrico. Per la facilità con cui si altera, il mandarla che giova di prepararla a poco per volta

Si fa anche la preparazione estemporanea del cloro, per bisogno di fumigazioni, mescolando entro bottiglia

Minio	p	25
Cloruro di sodio polv.	»	75
Acido solforico	»	40
Acqua	»	1000

Si introducono il minio ed il cloruro di sodio nella bottiglia, si sopraffonda l'acqua, si aggiunge l'acido solforico e si dibatte per alcuni minuti. Dal liquido si depone solfato di piombo, e il liquido è colorato di giallo verdo per essere satuto di cloro libero.

Si può anche ottenere l'effetto con solo minio ed acido cloridrico, e ingenera dapprima del percloruro di piombo $PbCl^4$ con protocloruro $PbCl^2$, il percloruro si decompone in protocloruro che si deposita ed in cloro libero che rimane disciolto. La reazione succede a freddo.

Vitali propone di preparare la soluzione di cloro estemporanea, specialmente per l'applicazione nelle piaghe, procedendo come segue. Si prende

Cloruro di calce (ipoclorito) solido	gr	30
Acqua	»	1000
Acido cloridrico ad 8° B. di densità	»	160

oppure

Acido solforico diluito (1 vol. di acido e 5 vol. d'acqua)	»	120

Si mescola con acqua il cloruro di calce in modo da formarne un latte bene stemperato, vi si sopraffonde l'acido a poco per volta, chiudendo la bottiglia per ogni versamento, ed agitando, aggiunto tutto l'acido, si filtra rapidamente e si ha la soluzione del cloro, la quale può contenere o del cloruro di calcio ed un poco di solfato di calce, a seconda che si diede preferenza all'uno od all'altro degli acidi per la scomposizione

Nella diremo dei modi diversi con che si opera nell'uso il cloro per suffumigi, dacchè ne sarà trattato ampiamente in *disinfezione*, sibbene accenneremo ai cloruri decolorati ed ipocloriti, facendo di quelli che hanno qualche attinenza colla farmacia

Ipocloriti o cloruri decolorati. — Due sono i cloruri decolorati di cui in certi casi si prevale il farmacista, quello di calce, cioè, *ipoclorito o cloruro di calce*, e quello di soda o *liquido di Labarraque*.

Il *cloruro di calce* si adopera ora in istato solido, ora in istato liquido. Sebbene ci sia fornito in abbondanza dal commercio, ed a prezzo poco elevato, nondimeno, poichè suol giungere poco saturo di cloro, o decomposto parzialmente, o inumidito, perciò è opportuno che si proceda a prepararlo nel laboratorio della farmacia, col quale intendimento si dispone un apparato nel modo che descriveremo

Abbiasi una camerella, di forma cubica, fatta di legno, divisa in tre o quattro piani, ad uguale distanza l'uno dall'altro, con porta inferiata di lamine di piombo, e vestita di una pellicola di gomma lacca nelle pareti interne. Si stende sopra ciascun piano uno strato di calce idrata, alto due o tre centimetri, si introduce il gas cloro dall'alto, per modo che abbocchi nel piano superiore, d'onde sia costretto a ser-

poggiare lungo i piani successivi, traendo via da certi fori, e vicino alle pareti, e dopoi alternamente da un piano all'altro. Il gas eccedente esce da un pertugio che è nel fondo della cameretta.

La calce, scelta di ottima qualità, e bianca e ben viva, vuol essere idratata in modo che il suo peso cresca da 100 a 133, cioè da 3 a 4; se dopo l'idratazione a bagnatura non avesse raggiunto il peso prescritto, converrà che le si aggiunga altr'acqua fino alla proporzione occorrente, e indi si passa a crivellarla per togliere le parti non idrate. Si fa sviluppare il cloro lentamente assai, e si conduce immediatamente in bottiglie di lavacro per spogliarlo dell'acido cloridrico che trasportasse con sè. L'operazione è a termine quando il gas non è più assorbito, la qual cosa si riconosce sottoponendo al cannello una bottiglietta con acqua, lì d'onde scaturisce dalla cameretta, ed osservando se tutto si disciolga, colorandola di giallo verde.

Estratto il cloruro formatosi, occorre che si saggi coi mezzi clorometrici per assicurarsi se possegga il titolo di 100° almeno, caso che fosse deficiente, farà d'uopo che si esponga ad una nuova saturazione. Col lentissimo sprigionare del cloro e con altrimenti si può ottenere un prodotto di ottima qualità, onde, operando in piccolo, non si arriva alla saturazione se non dopo due o tre giorni.

Oltre gli usi per le fumigazioni, si adoperò in pomata, col solfo, per combattere la scabbia, conforme alla ricetta.

Cloruro di calce	p.	40
Solfo	»	20
Sugna	»	120

ed in lavacri, stemperandolo in acqua ed intoppandone de' pannilini. Taluno lo usò anche per l'interno, in forma pillolare, non sappiamo con quanto di utile. Tuttavolta, qualora si volesse preparare nella detta maniera, converrebbe non dimenticare che il cloruro di calce è un agente efficacissimo di scomposizione rispetto a molte sostanze organiche, tanto che, come riferì Hanoux Fontenelle, certe pillole in cui vi era ad ingrediente s'infiammarono spontaneamente poco tempo dopo la loro preparazione. Nè ciò deve recare maraviglia, quando si consideri che il cloruro di calce associato collo zucchero svolge calore e dà in isoppo se contenuto in recipiente chiuso.

Il *cloruro di calce liquido*, che si prepara per applicarlo sulle piaghe fetide e d'indole maligna, si può ottenere in due modi diversi, o sciogliendo in date proporzioni d'acqua il cloruro di calce secco, ovvero facendo reagire il cloro sul latte di calce.

Circa al primo processo, si prendono:

Cloruro di calce secco, del titolo di 90° clorometrici .	p.	1
Acqua . .	»	45

Si macina il cloruro in mortaio con poc'acqua, indi si diluisce aggiungendone altra, decantando il liquido chiaro, si versa nuova acqua sul residuo indisciolto, si stempera, si decanta ripetendo, finchè tutta la dose dell'acqua sia stata impiegata per la soluzione. Così procedendo, l'ipoclorito liquido segna 200 grad. clorometrici, qualora il cloruro di calce secco, posto in opera, fosse stato di un titolo o superiore od inferiore a 90°, in allora avrebbe convenuto di diminuirne la quantità, o crescerla rispetto alla proporzione prescritta dell'acqua, e ciò in relazione col grado di forza riconosciuto.

Se nelle farmacie, come sarebbe in quelle di certi ospedali, si facesse uso frequente e copioso di cloruro di calce in soluzione, tornerebbe meglio che si preparasse in istato liquido, ponendo a reagire 1 p. di perossido di manganese con 1 p. di acido cloridrico, e raccogliendo il gas cloro entro 30 p. di acqua in cui si abbia stemperato con parte di calce idrata. Si fa svolgere il cloro regolatamente, si agita di tempo in tempo il latte di calce, e quando lo sviluppo del cloro venne a cessare, l'ipoclorito è a termine. Deve segnare 200° clorometrici.

Ipoclorito di soda — Si usa in parecchi luoghi a preferenza di quello di calce per le piaghe d'indole maligna e le ulceri, e talvolta per la scottature, credendosi che possegga un'azione meno irritante sui tessuti. Deve segnare 200° clorometrici, ma spetta al medico di farlo rendere più diluito, secondo i casi in cui intende di applicarlo.

Si prepara o per via diretta, o per doppia decomposizione. Per via diretta si procede facendo assorbire il cloro, prodotto da 2 p. di biossido di manganese col necessario di acido cloridrico, in una soluzione di carbonato di soda cristallizzato (15 parti) nell'acqua (60 parti). Ma ottenuto per questa maniera contiene del bicarbonato di soda. Sembrano preferisce che si prepari per doppia decomposizione. Si prendono

Cloruro di calce secco, a 90° clorometrici	p.	1
Carbonato di soda cristallizzato . .	»	2
Acqua	»	45

Si stempera a poco a poco il cloruro di calce secco in 20 p. dell'acqua, si lascia deporre, si decanta il liquido chiaro, si scioglie a caldo il sale di soda nelle rimanenti 15 parti dell'acqua, e dopo freddato il liquido si mesce colla soluzione del cloruro di calce. Si forma un copioso precipitato di carbonato di calce, che si separa col mezzo della feltrazione, nel liquido limpido rimane l'ipoclorito di soda in soluzione.

Se per avventura il cloruro di calce secco fosse di titolo diverso del designato, si dovrà modificarne

in proporzione in peso che l'ipoclorito di soda ranca di 100° clorometrici.

CLOROFENILE (chim. gen.). — Così fu chiamata da Laurent una sostanza cristallina prodotta dall'acido cloroso bollente sull'acido tricloroferenico. Cristallizza in lamelle di color giallo, è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, e si sublima in minute spondenze. L'analisi fornì le cifre seguenti: 37,6 di carbonio, 1,30 d'idrogeno, 54,30 di cloro.

CLOROFILLA (chim. gen.). — È la materia colorante delle foglie e delle altre parti verdi appartenenti alle piante. È stando allo Schultze costituita pure la materia colorante di parecchi animaletti, di color verde, che abitano negli stagni e nei fossati, come anche di polipi, le turbellarie e gli infusorii (*hydra viridis*, *turbella viridis*, *monostomum viride*, *derostomum viridum*, *stentor polymorphus*, *ophrydium versatile*, *bursaria viridis*).

Fu studiata da varii chimici, e si hanno opinioni diverse rispetto alla sua composizione, alcuni la considerano come una sostanza sola, ed altri come risultante da due materie associate, una delle quali di color giallo e l'altra di colore azzurro.

Verdeil preparò la clorofilla estraendo coll'alcole le piante verdi; ne ebbe una soluzione intensa di verde, che precipitò colla calce, e ne ottenne una lacca che lavò con acqua, indi decompose coll'acido cloridrico, poscia la disciolse coll'etere.

L'etere sciolse la clorofilla libera, ed evaporando questo la ottenne in istato puro.

Se trattano anche immediatamente con etere, digerendo per alcuni giorni, le parti verdi delle piante; si separa a mezzo il liquido lebbroso. Se ripiglia con alcole bollente il residuo e si aggiunge un poco di latte di calce al liquido alcoolico, la materia colorante si rimane precipitata colla calce. Si tratta con acido cloridrico e con etere, che si scioglie e parte con esso, formando una strata superiore colorata di verde.

La clorofilla quando è secca ha l'aspetto di una polvere di un colore verde-nero, inalterabile all'aria, indecomponibile a 200°, infusibile e che si decompone a temperatura più elevata. È insolubile nell'acqua fredda o bollente, solubile facilmente nell'alcole e meno nell'etere. Solubile negli acidi e negli alcali, precipitabile dall'alcole, precipitabile dall'idrato di allumina quando è in soluzione alcalina diluita con acqua. È ridotta dall'idrogeno nascente, per cui si mostra come la indaco.

Verdeil la paragonò alla materia colorante del sangue, perchè, somigliante di questa, conterrebbe una quantità notevole di ferro. Mulder la assegnò la formola $C^{40}H^{37}AzO^{6}$, aumentando che contenga dell'azoto. Ma si crede comunemente che la clorofilla da lui analizzata non fosse pura e contenesse qualche sostanza albuminoide. Anche Morot assumse che contenga dell'azoto, e le assegnò la formola $C^{40}H^{38}Az^{2}O^{4}$ ed aggiunse che nel vuoto decomponendosi in una sostanza gialla, $C^{40}H^{40}O$. È opinione del Schützenberger che la clorofilla derivi dall'azione contemporanea dell'anidride carbonica e dell'ammoniaca sopra quella materia gialla, per opera della luce, e si rappresenta in generale colla seguente equazione:

$$C^{40}H^{40}O + 2AzH^{3} + 10CO^{2} = C^{40}H^{38}Az^{2}O^{4} + O^{24}$$

Allorquando si fa agire l'idrato di allumina gelatinoso nella soluzione alcoolica e diluita con acqua della clorofilla, questa precipita colla materia di una lacca di colore verde cupo, mentre il liquido sovrastante rimane tinto di giallo. Da tale osservazione Fremy suppose che si possa sbarazzare in due materie, per disgiungere le quali terrà diverse maniere, tra cui gli riuscì meglio la seguente. Si versa in bottiglia a tappo smerigliato una miscuglianza di due parti di etere e di una parte di acido cloridrico diluito con un poco di acqua, dibattendo per con forza affinchè l'acido si mesti di etere. In altro lato si tratta la clorofilla cogli alcali, che la trasformano in un bel corpo giallo, solubile nell'alcole, nell'etere e nel solfuro di carbonio, e che produce coll'allumina una lacca del detto colore, la quale poi decomposta con un acido rende libera la materia gialla, che si fa sciogliere in uno dei solventi menzionati. Mescolando il misto di etere ed acido cloridrico colla materia gialla, si vede che l'etere si colora di giallo puro, mentre l'acido cloridrico si tinge di azzurro, fatto dal quale il Fremy concluse che la clorofilla consti di due materie, una gialla ed una azzurra. Gli alcali nella loro reazione scolorerebbero immediatamente l'azzurro, ed il corpo giallo, che si forma per la loro azione, sarebbe un misto della materia gialla rimasta inalterata, e dell'azzurra già scolorata. Alla materia gialla diede il nome di *xantina* o *filloxantina*, all'azzurra di *cianina* o *filocianina*.

Allorquando si fa agire l'etere e l'acido cloridrico sul corpo giallo, l'etere e l'idrocloratoriabile della xantina, e l'acido cloridrico farebbe ritornare la cianina nello stato originale. L'esperienza si può eseguire tanto colla clorofilla fresca, quanto anche colle foglie secche.

Fremy ottenne estendo i estrarla bollendo la clorofilla pura nell'idrato di barite, le due materie colorate vengono precipitate, ed il precipitato bollendolo coll'alcole gli cede la xantina, mentre la cianina rimane colla barite in misto di lacca. Trattando la lacca coll'acido solforico e indi coll'alcole e coll'etere, la cianina è tolta libera e si discioglie.

La xantina è una sostanza neutra, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'etere, d'onde cristallizza in prismi rossi ed in aghetti gialli. Possiede un potere colorante di grande intensità e si scioglie in azzurro nell'acido solforico concentrato, mentre la materia gialla dei fiori si discioglie in rosso.

La cianina o filocianina è insolubile nell'acqua, solubile in colore verde di olivo o rosso di bronzo nell'alcole e nell'etere, solubile negli acidi in verde, in rosso, in viola od in azzurro secondo la concentrazione dell'acido e l'acqua la riprecipita inalterata. Forma dei sali di colore o bruno o verde secondo gli acidi metallici le sue combinazioni alcaline soltanto possono discogliersi nell'acqua.

Fremy diede il nome di *xantina* o *filoxantina* al corpo giallo che risulta dalla modificazione temporanea della cianina quando è trattata cogli alcali. Non occorre l'ossigeno perchè la xantina torni a trasformarsi in cianina, bastando a tale effetto un acido.

Le foglie ingialliti o crescute nell'oscuro contengono xantina o xantina, dimodochè esponendole ai vapori di un acido pigliano rapidamente il verde delle foglie naturali. Le foglie poi ingialliti nell'autunno non contengono che la xantina, per cui si vede che il loro estratto alcoolico trattato coll'etere o coll'acido cloridrico non forniscono il precipitato azzurro che si ottiene colla clorofilla. Di ciò si spiega come le foglie mutino di colore nella stagione autunnale la filoxantina essendo fornita di maggiore stabilità, rimane inalterata, mentre la cianina si va consumando e si va decomponendo in modo da non potersi più riprodurre.

Hoppe opina che la clorofilla consti di quattro principi, distinti fra di loro per le proprietà chimiche, cioè di due principi verdi e di due principi gialli. Stando al medesimo, le soluzioni dei principi verdi possederebbero una forte fluorescenza al rosso, e tre dei detti principi sarebbero decomponibili con facilità dagli acidi e dagli alcali. La cianina di Fremy corrisponderebbe ad un prodotto di decomposizione, avente la proprietà di sciogliersi in molti acidi ed in verde ed in azzurro, e mostrando nelle soluzioni acetiche, chiare di assorbimento manifestissime nello spettroscopio. La filoxantina risulterebbe poi diversa per le proprietà a norma del modo con cui si prepara quando si separa dalle materie verdi col mezzo dell'allumina idrata corrisponde ad uno dei corpi gialli, mentre quando si ottenga col processo di Fremy, consta di una mescolanza dei due principi gialli col prodotto di decomposizione, operata dagli acidi sopra uno dei principi verdi. La pianta marina verde non differirebbe dalle terrestri se non nel rapporto molto le diverse parti vi sono mescolate. Quello di colore olivo contengono un principio nuovo verde e giallo, le rosse un principio rosso.

Filhol trattando la clorofilla in soluzione alcoolica cogli acidi, e precedendo con precauzione, l'avrebbe separata in quattro corpi: 1° un corpo bruno ed azzurro, insolubile nell'alcole; 2° un corpo giallo non azzurro, solubile nell'alcole; 3° un corpo azzurro il quale non si ingrossa se non adoperando l'acido cloridrico in eccedenza; 4° un corpo giallo separabile dal corpo azzurro per mezzo dell'etere. Ludwig e Kromayer confermarono il fatto che gli acidi possono separare la clorofilla a due corpi uno azzurro e l'altro giallo. Pfaundler e Hasiowetz opinano che i colori delle piante derivino dal quercitrino, dalla cianina e da altri principi somiglianti, i quali darebbero successivamente altre varie colorazioni per opera degli acidi, dell'ossa e dei sali di ferro, ed il primo dei due chimici nominati sostiene l'avviso di Verdeil, che il ferro torni indispensabile alla formazione della clorofilla in appoggio di che si aggiunge l'osservazione di Salm Horstmar, il quale vedeva che le piante, allorquando sono coltivate in un terreno artificiale privo di ferro, soggiacciono ad una specie clorosi.

Per preparare la clorofilla, Pfaundler impiegò il processo seguente: si spremono il succo dalle erbe, si coagula col mezzo del calore, si tratta coll'alcole il coagulo, si separa la soluzione alcoolica e si scioglie nell'acido cloridrico il residuo gelatinoso, si filtra e si precipita coll'acqua calda la soluzione cloridrica. Si raccoglie il precipitato fiocoso, si lava e si secca. Ne rimane una polvere di colore azzurro cupo, solubile nell'alcole e nell'etere in rosso di sangue vista per riflessione ed in verde-giallo per trasmissione, solubile in giallo bruno nel solfuro di carbonio, ed in verde di erba nell'acido cloridrico. Solubile nella potassa diluita ed insolubile nella concentrata, non atta a stoppinamento carpo è quercitrino e non riducibile come l'indaco. Analizzandola si trovò 60,8 per 100 di carbonio e 6,4 di idrogeno, non si riscontrò azoto e ne estrasse 0,9 per 100 di ceneri ferruginose.

Phipson vide che le foglie verdi, tuffate nell'acido solforico concentrato, assumono un colore giallo come nell'autunno, colore che passa al verde smeraldo protraendosi il contatto, indi al bruno per formazione di materie umiche. Le foglie autunnali ed ingialliti fanno la stessa cosa, in quanto che passano subito al verde smeraldo nell'acido solforico, e poscia imbruniscono.

I capi dei cavoli freschi e non aperti, qualora siano spremuti, forniscono un liquido scolorito ed inalterabile all'aria, ma che passa al verde qualora gli si aggiunga della calce o del carbonato di soda. Inverdisce che sia, ingrossa de precipitato verdi ed inalterabili all'aria allorchè si tratta coll'allume, coll'acetato di piombo e con sali di stagno. Se poi decompongonsi il precipitato piombico coperto da uno strato di alcole col mezzo dell'acido solfidrico, si forma una soluzione di colore giallo-bruno da cui l'etere precipita una materia la quale nel disseccarsi rimane in forma di una massa gialla bruna. Questa si decompone per lo scaldamento, senza fondersi, è insolubile nell'acqua e negli acidi, poco solubile nel-

l'alcole, solubile in verde negli alcali, solubile in rosso nell'acido solforico concentrato.

Sachs afferma che il plasma vegetale contenga un principio particolare, avente la costituzione del verde delle foglie, ma scolorito, ed a cui manca solo un ultimo impulso per trasformarsi in clorofilla. Tale impulso gli verrebbe non tanto dalla luce, quanto dall'ossigeno fattosi attivo per opera della luce. Le cellule incolore dei vegetali, che si coloritrebbero rapidamente in verde per opera della luce, passano al verde immediatamente allorchè s'immergono nell'acido solforico, le cellule non colorabili da la luce rimangono senza reazione in contatto dell'acido. Al mentovato principio incoloro Sachs diede il nome di *leucofilla*.

Fordos trovò nel legno putrefatto, allorchè appare inverdito, una materia verde, la quale per più caratteri differisce dalla clorofilla, e da cui forse deriva per successive alterazioni.

CLOROFILLA (APPLICAZIONI INDUSTRIALI DELLA) (*chim. tecn.*) — La materia verde o clorofilla dei carciofi fu estratta da Verdeil per tentarne l'applicazione alla tintura; e come riuscisse nell'intento, e quali siano le qualità del verde risultatone, fu già esposto in quest'Opera nel vol. III, a pag. 806.

Hatmann fece alcuni sperimenti per l'estrazione della clorofilla dall'erba fresca, affine di valersene pel coloramento delle fibre tessili. Per prepararla prese l'erba fresca, la lavò con acqua calda lievemente alcalizzata, indi la pose a macerare per 24 ore in lisciva di soda, della densità di 10° Baumé. N'ebbe un liquido coloratissimo, che saturò coll'acido cloridrico, onde si depose una materia verde e fioccosa, la quale raccolse su feltro e lavò. Non ne ottenne che 1 per 100 dall'erba adoperata.

Tale materia, addensata colla gomma cui era aggiunta dell'acqua di calce od ammoniaca, applicata per impressione sulle tele, indi vaporizzata, fornì un verde il quale non appariva bello, ma valse a dimostrare la possibilità di fissare sulle fibre la clorofilla.

Cordillot modificò il processo ora indicato. Trattò l'erba con acqua bollente, finchè questa ne togliesse le materie solubili, poscia la macerò in soluzione di soda caustica, della densità di 2° Baumé, e contenente fosfati di calce e di allumina. Ne ottenne un liquido verde, che, neutralizzato coll'acido cloridrico, fornì un precipitato fioccoso verde, composto di una lacca di clorofilla. Per applicarla per via di stampa sui tessuti prese 250 gr. di lisciva concentrata di soda, a 38° Baumé, per ogni chilogr. di lacca in pasta, e ne formò una soluzione che segnava 10° Baumé, e che addensò con gomma e fissò valendosi del vapore. Da 100 chilogr. di erba ottenne 8 chilogr. di estratto.

Per modificare, o fissare più stabilmente il verde d'erba, si può aggiungergli o fosfato di soda, od un misto di fosfato di soda e biossido di stagno in pasta, o biarseniato di potassa, od un misto di biarseniato di potassa e di biossido di stagno. Tingendo la lana e la seta in bagno composto con estratto di clorofilla a 10° B., fosfato di soda e biossido di stagno, se ne hanno colori di verde cupissimo.

CLOROFILLA (*liquor*). — La materia verde delle piante è talvolta usata dai liquoristi per la colorazione di certi liquori, e specialmente pei così detti assenzii fini e mezzofini. Si preferiscono le foglie di melissa, di ortica e di veronica, ma è da avvertire che la clorofilla non rimarrebbe disciolta qualora il liquore non fosse almeno del grado alcolico di 60 a 65° centesimali.

Talvolta si cercò di ottenere il verde spremendo il sugo di piante fresche, ed in ispecie dello spinacio, del prezzemolo, dell'appio palustre e dell'ortiaria, ma è da avvertire che sbiadisce e si guasta per effetto della luce.

I confettieri ed i cuochi si valgono eziandio, pel verde, dei sughi erbacei molto colorati, e che traggono da piante commestibili, e noi crediamo che il verde di carciofo, consigliato da Verdeil per la tintura, potrebbesi adoperare a quell'uopo meglio di altre clorofille.

Per troppo a conseguire una bella tinta si sogliono preferire i verdi minerali, di cui bastano piccole dosi e sono inalterabili, ma è una preferenza dannosa alla salute e talvolta pericolosa, in particolare qualora si avesse ricorso ai verdi arsenicali, come quelli di Scheele e di Schweinfurt.

CLOROFILLITE (*chim. min.*). — Varietà alterata di cordierite. Si trova in prismi a 6 o 12 facce con frequente interposizione, regolare, parallelamente alle basi, di laminette di mica bianca. Verde, grigiastra od azzurrastra. Infusibile al cannello. Si trova nel Connecticut; se ne ha un'analisi di Rammelsberg, che è la seguente:

SiO^2	46,31
Al^2O^3	25,17
Fe^2O^3	10,99
MgO	10,91
CaO	0,58
H^2O	6,70
	100,66

CLOROPIRO (*chim. min.*) — Nome dato da Damour in genere al porfido verde. Cordier lo mette come sinonimo del porfido talcifero o protoginico, terza specie dell'ottava famiglia delle *rocce talcose* (vedi Porfido).

CLOROFORMIO, $CHCl^3$ (*chim. gen.*). — Fu anche detto *cloruro di metilo bicloruro* e *percloruro di formile*. Hutman pretende che gli antichi ne aves-

sero cagionare e lo mangiare a produrre l'insensibilità, desumendolo da alcuni passi della *Magia naturale* di Porta e delle *Lettere* di Scott *Sulla demonologia e la stregoneria*. Fu scoperto nel 1831 da Soubeiran, che gli diede il nome di *etere bicloroso*, e nel 1832 da Liebig e da Samuel Guthrie di Nuova York, senza che l'uno sapesse dell'altro. Liebig credette che fosse composto unicamente di carbonio e di cloro, onde lo denominò *percloruro* e *tricloruro di carbonio*. Ma fu Dumas, nel 1835, che ne conobbe la vera composizione e ne dimostrò la proprietà di produrre cloruro e formiato di potassa allorché si fa agire sulla potassa alcoolica.

Si forma in più casi: 1° tra il cloro gassoso ed il cloruro di metile monoclorato, esponendoli al sole; 2° dall'azione degli alcali sul cloruro; 3° dall'azione dell'idrogeno nascente sul tetracloruro di carbonio; 4° dall'acido tricloracetico bollito cogli alcali acquosi; 5° dall'azione del cloro insieme con un alcali, o degli ipocloriti sopra vari alcoli, come sarebbero il metilico, l'etilico e l'amilico, ovvero sull'acido acetico e gli acetati, e sull'acetone, e sull'etiosolfato e l'etilotartarato di calce, e sull'essenza di trementina ed i suoi isomeri.

Per prepararlo in grande si fanno agire insieme il cloruro di calce, l'alcole e la calce viva, aggiungendo quest'ultima perchè impedisca lo sviluppo di cloro libero, e con questo diminuisca la formazione dei prodotti secondarii. Si prendono da 35 a 40 litri di acqua e si versano nella caldaia di un alambicco di tripla capacità. Si scalda verso i 40° e vi si stemperano 5 chilogr. di calce viva e fatta idratare, e 10 chilogr. di cloruro di calce, poi si aggiungono un litro e mezzo di alcole di 85° cent., e rapidamente s'scalda la temperatura in modo da portarla all'ebollizione. Non appena si scorge che il capitello dell'alambicco sia caldo, si toglie il fuoco, poichè la distillazione procede sollecitamente da sè medesima; ma verso la fine fa d'uopo rimettere il fuoco, cessando dall'operare allorquando il liquido che distilla manca di sapore zuccherino. Nel collettore si hanno 2 o 3 litri di un liquido che si divide in due strati, l'inferiore dei quali consta di cloroformio, il quale è mescolato con alcole, e colorato in giallo dal cloro eccedente. Si decanta lo strato superiore, si lava con acqua l'inferiore, indi con soluzione di carbonato di potassa, ed in ultimo si rettifica sul cloruro di calcio.

Allorquando si fanno più operazioni successive, torna utile di valersi del liquido sovrastante allo strato di cloroformio grezzo che si riversa nell'alambicco. Larocque ed Hanand verificarono che pigliando le precauzioni indicate si possono ottenere da 4 litri e mezzo di alcole di 85°:

Nella 1ª distillazione	550 gr.	di cloroformio.
» 2ª »	640	»
» 3ª »	700	»
» 4ª »	730	»

Sömmering assicura che si viene a conseguire il cloroformio in quantità maggiore quando si usano le proporzioni seguenti: 40 parti di acqua, 8 p. di cloruro di calcio, 1 p. di calce viva, 1 p. di alcole. Così procedendo ritrasse 80 grammi di cloroformio da 250 gr. di alcole, proporzione la quale sta a un dipresso come quella che fu conseguita da Larocque ed Hanand nella prima distillazione.

In cambio dell'alcole furono proposti l'acetone e lo spirito di legno per preparare il cloroformio, ma coll'acetone il prodotto riesce troppo costoso, non ricavandosene che un terzo dell'acetone adoperato, mentre coll'spirito di legno si ha un prodotto di odore sgradevole, difficile da purificare, che dev'essere ridistillato nell'acido solforico concentrato, e la proporzione del cloroformio ottenuto è di 80 gr. per 500 gr. di spirito di legno.

Varia l'interpretazione del modo di agire degli ipocloriti sull'alcole, a norma dei varii autori. Alcuni suppongono che l'acido ipocloroso trasformi direttamente per una parte l'alcole in cloroformio, con formazione contemporanea di cloruro di calcio, carbonato e idrato di calcio, secondo l'equazione

$$2C^4H^6O + 5CaCl^2O^2 = 2CHCl^3 + 2CaCO^3 + 2CaCl^2 + CaH^2O^2 + 4H^2O,$$

mentre tra un'altra parte dell'alcole e dell'acido ipocloroso si formano dei prodotti secondarii, tra cui in abbondanza l'acido carbonico.

Altri suppongono che l'alcole in contatto dell'acido ipocloroso si divida in gas delle paludi ed in acido formico, e questi per opera del cloro si trasformino il primo in cloroformio, ed il secondo in acido carbonico ed in acido cloridrico, d'onde poi il carbonato ed il cloruro di calcio

$$\underbrace{C^4H^6O}_{\text{alcole}} + O = \underbrace{CH^4}_{\text{gas delle paludi}} + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{acido formico,}}$$

$$CH^4 + 3Cl^2 = \underbrace{CHCl^3}_{\text{cloroformio,}} + 3HCl$$

$$CH^2O^2 + Cl^2 = CO^2 + 2HCl.$$

Il cloroformio è un liquido incolore e trasparente, del peso specifico di 1,48 (1,491 a 17° secondo il Regnault, 1,52523 a 0° secondo Isid. Pierre), bolle a 60° 8 quando è in vase senza acqua, ma in contatto dell'acqua bolle a 57°,3 (Liebig). Regnault trovò che bolle a 61°, e Pierre a 63°,5 sotto la pressione barometrica di 772mm,52. La densità del suo vapore fu trovata uguale a 4,199 (Dumas), il calcolo

avrebbe dato 4,141. Essa rimane liquida e trasparente a —16°, ma può solidificarsi pel freddo ingenerato dalla propria evaporazione. Quando sia versata sopra un doppio feltro, nel suo rapido evaporare succede che una parte rimane solidificata tra le piegature in cristalli bianchi.

Ha odore gradevole ed etereo quando è puro, e il suo vapore, inalato, produce un senso di dolcezza sul palato. Possiede sapore dolciguo, che trasfonde anche all'acqua, sebbene vi sia pochissimo solubile. È solubilissimo nell'alcole, da cui l'acqua lo precipita in parte; si scioglie pure rapidamente nell'etere. È quasi insolubile nell'acido solforico concentrato, il quale non lo annerisce se puro; ma che per lungo contatto lo decompone svolgendone vapori di acido cloridrico. Quando si versa sull'acqua vi cade al fondo, e la rende lattiginosa se dessa contiene dell'alcole. Scioglie il solfo, il fosforo, l'iodio, i corpi grassi e molte resine, ed in genere le sostanze organiche ricche di carbonio; è il migliore solvente della gomma elastica. Scioglie eziandio molti alcaloidi ed i loro sali, ed in qual proporzione fu determinato per i principali dei medesimi da Pettenkofer e Schlimpert, come si vede dalla seguente tabella.

Quantità di alcaloidi sciolti da 100 parti di cloroformio.

Nome dell'alcaloide	Secondo le osservazioni di Pettenkofer	Secondo le osservazioni di Schlimpert
Morfina	0,57	1,66
Acetato di morfina	—	1,66
Narcotina	37,17	—
Chinina	57,47	15,0
Solfato di chinina	—	—
Cloridrato di chinina	—	11,1
Cinconina	4,31	2,5
Solfato di cinconina	—	3,0
Chinidina	—	25,3
Veratrina	58,49	11,6
Atropina	51,69	33,0
Stricnina	20,16	14,1
Nitrato di stricnina	—	6,6
Codeina	—	11,1
Brucina	56,79	14,0
Digitalina	—	1,25
Aconitina	—	22,0
Santonina	—	23,0

Dal confronto dei numeri trovati dai due sperimentatori appare evidentemente che corre tale e sì grande differenza nei risultati dell'uno e dell'altro, da doversi presupporre che uno di essi od operasse con cloroformio non abbastanza puro, o con sostanze mescolate. Comunque sia, a schiarire da qual parte penda la verità occorrerebbero nuove e diligenti indagini.

Il cloroformio esposto all'aria ed alla luce si decompone svolgendo cloro, acido cloridrico ed altri prodotti; ma sotto uno strato di acqua rimane inalterato. Fatto passare entro canna rovente, si decompone in tricloruro di carbonio, che si condensa in aghetti sulle pareti fredde, gas idrogeno, acido cloridrico e cloro, con posatura di carbone. Accostandogli un corpo acceso non prende fuoco, ma qualora il suo vapore passi per la fiamma di una lampada a spirito arde con fumo e trasfonde un color verde alla fiamma di una candela. Mescolato con alcole in volumi eguali brucia con fiamma fuliginosa e svolge odore pungente di acido cloridrico.

Distillandolo replicatamente in una corrente di cloro secco si trasforma in acido cloridrico ed in percloruro di carbonio. La luce diffusa non muta l'azione del cloro nel cloroformio; la luce diretta ne fa ingenerare del percloruro di carbonio.

Scaldandolo coll'acido nitrico svolge una piccola quantità di vapori rutilanti. Tenuto sull'acido solforico esala vapori di acido cloridrico. Può essere distillato senza alterazione sul potassio, il quale poi esplode quando si scalda nel vapore di cloroformio. In cannello chiuso, e con sodio, non dà reazione scaldandolo fino a 200°.

Quando se ne dirige il vapore sulla barita o la calce scaldate al rosso debole, succede decomposizione, formandosi cloruro e carbonato della base e deponendosi del carbone senza sviluppo di gas; ma quando il calore è più elevato (1), in allora si svolge dell'ossido di carbonio, derivante dall'azione del carbone deposto sul carbonato alcalino. Colla potassa caustica in soluzione acquosa e bollente si decompone in modo imperfetto e produce formiato e cloruro di potassio; l'operazione si fa in recipiente chiuso (Dumas), in recipiente aperto non succede decomposizione (Liebig). Colla potassa alcoolica e bollente la decomposizione mentovata si compie per intero. Se il cloroformio colla potassa e l'alcole è tenuto a 100° entro cannello chiuso per una settimana s'ingenera dell'acido formico e del gas etilene (Berthelot). Non è decomposto dai cianuri di potassio, mercurio ed argento, neppure a caldo, e nemmeno quando si aggiunga dell'alcole. In soluzione alcoolica non reagisce col nitrato d'argento neppure a termine d'un mese.

Facendo passare per canna, a temperatura prossima al rosso, una mescolanza di gas ammoniaco e di cloroformio in vapore, se ne hanno cloruro e

(1) Nel *Dizionario* di Wurtz è detto per errore che lo sviluppo dell'ossido di carbonio succede quando il calore è *poco elevato*.

cianuro di ammonio, quando la temperatura sia più gagliarda, si depone del paracianogeno. Il cloroformio e l'ammoniaca in soluzione acquosa tenuti per lungo tempo a 180°, danno origine a cloruro e formiato di ammonio, aggiungendo della potassa, in allora per semplice ebullizione si producono quantità notevoli di cianuro. Se l'ammoniaca mista col cloroformio era sciolta nell'alcole assoluto e si tenga la mescolanza a 180°, si ottiene del cianuro di ammonio in abbondanza, insieme ad un poco di formiato, tuttavolta in certi casi la detta reazione non avviene, ma si forma una sostanza bruna e dell'etilammina in quantità variabile (Hofmann).

Col formiato di piombo il cloroformio non è decomposto se non al grado di calore in cui si decomporrebbe da solo. Kay, facendolo bollire in soluzione alcoolica di etilato di sodio, ne ottenne un corpo etereo corrispondente alla formola $CH(C^2H^5O)^3$, con posatura contemporanea di cloruro di sodio.

In questa reazione ogni atomo del cloro nella molecola $(CH)Cl^3$ è sostituito dal gruppo essenziale C^2H^5O, e supponendo che il nuovo composto derivi da un gruppo ipotetico $O^3\left\{\begin{matrix}CH\\H^3\end{matrix}\right.$, si potrebbe considerare come l'omologo inferiore della glicerina, rispetto alla quale il cloroformio sarebbe la tricloridrina.

L'etere scoperto da Kay è un liquido incoloro di odore forte ed aromatico, volatile appena nell'acqua, che bolle tra 145 e 146° e si accende con grande facilità. Distillandolo col percloruro di fosforo ingenera un liquido pesante, possedente l'odore del cloroformio. Assorbe il gas acido cloridrico con formazione di vari prodotti, tra cui l'etere formico. Scaldato coll'acido solforico concentrato si trasforma in acido formico, acido etilsolforico ed alcole.

Basset, scaldando in vase chiuso ed a 125° il cloroformio con alcole ed acetato di potassa puro, ne ottenne dell'acetato di etile, del cloruro, del tricetoina e del formiato di potassa.

Hoffmann, distillando il cloroformio coll'anilina ed una soluzione alcoolica di potassa, vide che se ne ingenerò del cianuro di fenile, isomero della benzonitrile, l'anilina non reagisce in modo somigliante.

Lair osservò che l'idrogeno solforato, fatto gorgogliare nel cloroformio coperto con istrato di acqua, vi fa deporre un corpo bianco e cristallino di odore agliaceo, di purificazione difficile, e che sembra corrispondere alla formola $(CHCl^3)^2,H^2S$. L'idrogeno solforato opera sul cloroformio come fa l'idrogeno solforato.

CLOROFORMIO (ALTERAZIONI E FALSIFICAZIONI DEL) (*chim. anal.*). — Il cloroformio commerciale spesse volte non è puro per alterazioni alle quali soggiacque, o per non essere stato fabbricato con mezzi convenienti, o perchè gli furono mescolate altre sostanze fraudolentemente. Perciò importa in sommo grado che il farmacista se ne assicuri della purezza prima di smerciarlo, considerando che, volendosi prescrivere il cloroformio per inalazione, qualora insieme col suo vapore trasmise altri vapori, acidi e cloruri, ne potrebbero succedere accidenti gravissimi, fino ad essere letali. Il saggio da farsi sul cloroformio consiste nelle seguenti esperienze:

1° Determinazione della densità, a quale deve corrispondere a 1,48 a temperatura di 16°.

2° Determinazione del punto di ebollizione, che si trova tra 60°,8 a 60°, sotto la pressione di 760 millimetri.

Queste due prove, qualora si abbiano mezzi per eseguirle operando con un litro di prodotto, forniscono dati precisi d'onde dedurne la purezza, ma poichè raramente il farmacista possiede un laboratorio fornito di strumenti di precisione, perciò è probabile che ben di rare sarebbero eseguite.

3° Si mesca il cloroformio con acqua stillata e si dibatta, se l'acqua rimane trasparente, è segno che non conteneva dell'alcole, se divenne opalescente, in allora aveva seco in mescolanza una certa quantità di alcole.

4° Vi si aggiunge un po' di tintura di tornasole, che, dibattendo, non deve arrossare nè scolorire, qualora volgesse al rosso, il cloroformio conterrebbe acido cloridrico od altro acido, qualora perdesse il colore, ciò vorrebbe dire che contiene dei prodotti clorati.

5° Si sperimenta con soluzione acquosa di nitrato di argento: la formazione di un precipitato bianco, insolubile, che imbrunisce alla luce, significherebbe esistenza di acido cloridrico, o di cloro, o di prodotti clorati, o di tutti insieme.

6° Si mescola con pari volume di acido solforico della densità di 1,84 e si agita, quando se ne separa, viene a galleggiarvi sopra lasciando l'acido scolorito e colorato. Qualora si vegga colorato è segno che l'acido a impadronì di materie organiche ritrovanti nelle al cloroformio, e questo perciò non deve essere adoperato senza prima purificazione.

7° Si scalda con potassa caustica in soluzione che non deve farsi bruna, si agita con ossido di argento umido, che non deve essere ridotto. Tali esperienze, qualora non diano le reazioni indicate, fanno certi che il cloroformio assaggiato non contiene aldeide.

Altri mezzi pure furono descritti dagli autori per riconoscere le impurità del cloroformio, le riporteremo in compendio.

Soubeiran osservò che il cloroformio puro scende al fondo quando è versato sopra l'acido solforico cui fu aggiunta una parte eguale di acqua, e Kessler vide che in tal caso diminuisce di volume. Cottell afferma che il cloroformio puro non inverdisce quando si mescola con acido cromico o con bicromato di po-

tuna ed acido solforico, se contiene dell'alcole, l'imbrunimento succede in breve.

Gregory, per riconoscere se un cloroformio sia impuro, insegna di bagnarne un pezzetto di tela, e farlo dopo che il cloroformio fu svanito: non deve rimanere nel pannilino odore sgradevole di sorta. A questa prova aggiunge quella di sbattarlo coll'acido solforico concentrato, per accertarsi che non lo colori di giallo o di bruno.

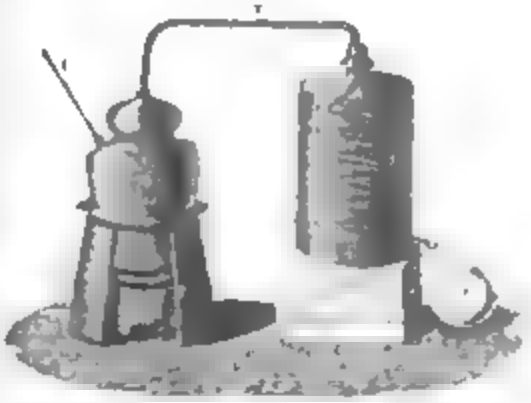
Bonsen si vale del solfocianuro di ferro per assicurarsi se il cloroformio sia puro, e se sbattendolo colla soluzione del detto sale deve rimanere scolorito, ma qualora a acquisti una tinta bruna, è segno che ha la mescolanza ed alcole, o spirito di legno, od etere vinico.

CLOROFORMIO (FABBRICAZIONE INDUSTRIALE DEL) (chim. *tecn.*). — Sebbene il cloroformio non abbia portato degli usi molto estesi, tuttavolta la sua fabbricazione divenne industriale, dacchè i chirurghi se ne valgono più di qualsivoglia altro anestetico per ottenere gli effetti dell'ipnotismo, i medici lo adoprano in certe malattie spasmodiche, ed i chimici ne traggono partito come solvente, possedendo egli la facoltà di sciogliere l'iodio, le resine, le gommo-resine, i grassi e parecchi alcaloidi. Probabilmente l'industria potrà ritrarne qualche utile partito nella preparazione di alcune vernici. Fu proposto, ma senza che se ne tentasse l'applicazione pratica in grande, in cambio dell'etere, per ottenerne forza motrice, perchè torna meno pericoloso, essendone il vapore assai meno infiammabile di quello dell'etere.

Nei laboratori si prepara seguendo i processi che fu primamente descritti da Soubeiran, uno degli scopritori. Si procede con un dei soliti alambicchi, tranne che ha la cucurbita A più profonda del consueto (fig. 105), la quale entra in una specie di cappa conica P, fatta di lamiera di ferro, più larga al fondo che alla bocca C C, e dinanzi si può togliere e riporre a volontà il fornelletto mobile F. La cappa è armata con sbarre di ferro che le danno robustezza per sostenere l'alambicco, e si apre in P per concedere modo di cavare e rimettere il fornelletto, in cui ardono schieggie di legna secca. La cucurbita è di lamiera di rame grossa, può calcolarsi che conca, dall'altezza di 70 centimetri, della larghezza di 55 centim. e della capacità di 100 litri all'incirca. Alla distanza di 23 centim. dal fondo ha un ala circolare che la tiene a quel punto sull'orlo della cappa, ed impedisce che l'azione diretta del fuoco si estenda alla parte di sopra.

Si versano nell'alambicco 40 litri di acqua in cui si stemperano 20 chilogrammi di cloruro di calce (pacierisa) e 6 chilogr. di calce estinta con acqua, e poi si aggiungono 6 litri di alcole, di 86° centesimali. Si collocano a posto il capitello B T ed il serpentino S, si luteano le giunture, s'infigge nella pecola gola dell'alambicco un termometro t, valendosi di un sovero perforato, e scrudesi in modo che il grado 60 rimanga fuori e sia visibile.

Figura 105.

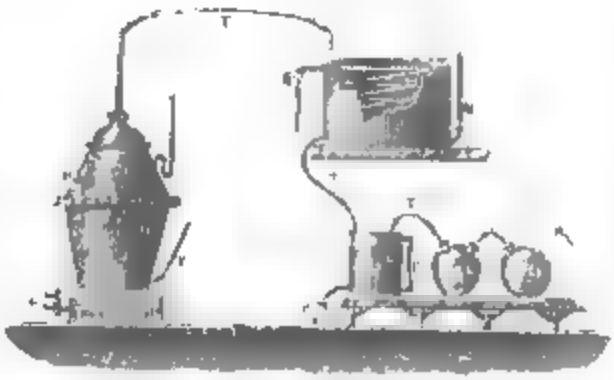


Si scalda, e quando il termometro sale al punto indicato, si toglie il fuoco. Ciò nondimeno la temperatura seguita a crescere e la distillazione continua; se allora fa d'uopo che l'operatore sia vigilante più che mai. Qualora apparisse troppo attiva, si dovrebbe sovrapporre al capitello una tela bagnata, su cui si verserebbe dell'acqua, e che si toglierebbe non appena la distillazione cominciasse a rallentare. Trascurando tale precauzione, il liquido traboccherebbe, e parte di esso passerebbe nel serpentino, mescolandosi col prodotto, già raccolto, della distillazione. Alquanto più tardi si ripone il fuoco sotto l'alambicco e si lascia di distillare allorchè lo stillato che gocciola nel pallone N, aggiunto di acqua, non depone più una strato oleoso o denso di cloroformio. Il cloroformio grezzo così ottenuto dev'essere poi rettificato come si dirà più innanzi.

Nelle grandi fabbriche si adopera un apparecchio che ha somiglianza col descritto, tranne che, essendo di capacità assai maggiore, dà modo di variare le proporzioni relative dell'alcole e del cloruro di calcio meno a rischio. Si compone (fig. 106) di una caldaia M, formata di due tronchi di cono, uno sovrapposto all'altro, colle basi rispettive in riguardo, di lamiera di ferro, e stretti fortemente insieme labbro con labbro per mezzo di morsette, tanto che la chiusura sia perfetta nè consenta passo ai vapori. In nel fondo del cono inferiore s'introduce una canna di piombo V che fa l'ufficio di serpentino del vapore; mentre un altra canna O, a chiave, serve per vuotare l'alambicco all'occorrenza. Nel cono superiore, che fa da capitello, è da un lato un apertura H, per cui sono introdotti e mescolati gl'ingredienti della reazione, e che si chiude con coperchio saldamente

fermato; mentre parte dall'alto una canna arcuata T, d'onde sfogano i gas ed i prodotti volatili in vapore, e questi passano a raffreddarsi e condensare nel serpentino S, scendendo poi liquefatti, per T', nel serbatoio R. Il quale porta da un lato, a saldatura, una cannuccia esterna di vetro P, comunicante coll'interno, per osservare col mezzo di essa l'altezza del liquido che vi si raccoglie, ed ha nel fondo una canna di scolo, che si può chiudere a chiave, per estrarre il liquido di mano in mano che sia di bisogno. Dall'alto di R sorge il condotto T'' che conduce i vapori non condensati nel serpentino, a raccogliersi e liquefare nelle damegiane a due gole K, K', affine di nulla perdere delle parti utili che rendono dalla operazione.

Figura 106.



Quando si fa uso del grande apparecchio ora descritto, si può convertire in cloroformio una quantità doppia di alcole con una proporzione di cloruro di calce corrispondente a quella indicata da adoperarsi per l'alambicco di Soubeiran. E di fatti si riducono in poltiglia densa 40 chilogrammi di cloruro di calce della maggiore bontà che sia possibile, valendosi dei liquidi derivanti dalle operazioni precedenti e contenenti tenui quantità di cloroformio e di alcole, si aggiungono 30 chilogr. di calce estinta e secca, e fatta la mescolanza, che deve sempre conservare una certa scorrevolezza, si versa nell'alambicco per l'apertura H, sopraffondendovi 25 litri di alcole di 95° centesimali. Si deve agitare pasta ed alcole con lunga spatola di legno introdotta per l'apertura, e qualora la mescolanza sia uniforme, si chiude accuratamente l'apertura acciò non sfuggano per essa de' vapori. Si gira in allora una chiavetta che è annessa al condotto V, acciò il vapore passi dal generatore (congiunto con V) entro al serpentino interno dell'alambicco, e ciò non si deve fare a grado, sibbene in un colpo solo, poichè, quanto più la reazione apparisce vivace in sulle prime, tanto meglio si riesce nel risultato. L'ingresso del vapore caldo determinando la reazione tra l'alcole e l'ipoclorito, fa svolgere in copia dell'acido carbonico, di cui una parte si fissa sulla calce che fu aggiunta all'ipoclorito, mentre altra parte si svolge in forma gasosa, che insieme coll'aria interna, ascende con rumore per T, T, trascina un poco di cloro libero ed eziandio un poco di cloroformio. La chiave del tubo congiunto al fondo di R si dischiude a raccogliere il cloroformio condensato; e perciò si unisce al detto tubo un budello di gomma elastica, che scende a pescare nella bottiglia E. A termine di un certo tempo, sedatosi lo sviluppo violento del gas, si chiude la chiave per cui il vapore caldo entra per V nel serpentino interno dell'alambicco, poichè la reazione continua da sè e il cloroformio si va ingenerando a poco a poco. Tuttavolta, essendo il grado di calore insufficiente per la distillazione, poco di prodotto passa nel condensatore, onde rimane quasi tutto nell'alambicco; e perciò torna necessario, compiutasi la reazione, di riaprire l'afflusso del vapore, coll'avvertenza frattanto di non introdurne che il bastevole perchè il cloroformio raggiunga il punto di bollitura, e passi condensato nel recipiente R, in cui va crescendo di mano in mano, come si vede pel cannelio di spia P.

Nelle damegiane K, K' si raccolgono tenui quantità di cloroformio, di alcole e di acqua clorata; ed è appunto con questo liquido che poi s'impasta l'ipoclorito di calce dell'operazione susseguente, come fu già notato in precedenza. Il tempo occorrente all'operazione intera dura quattr'ore all'incirca.

Le inesattezze e le inavvertenze dell'operatore, quando prepara gl'ingredienti e conduce l'operazione, influiscono considerevolmente sulla quantità del prodotto conseguito, dacchè la rendono assai minore della ottenibile. Se la reazione si fa procedere con troppa vivacità, e specialmente ciò succeda nel caso in cui la copia della calce non basti a fissare l'acido carbonico, la mescolanza si rigonfia oltremodo, trabocca fuori dell'alambicco e perciò se ne perde, e tra a sporcare l'interno delle canne di condotto, del serpentino e del esiccatore. Se fu stemperato l'ipoclorito in troppo acqua, la reazione cammina moderatamente, e ciò tornerebbe a vantaggio, qualora non rimanesse una buona dose di alcole non intaccato, e perciò la proporzione del cloroformio non riuscisse minore del voluto. Se l'alcole fosse scarso

rispetto alle quantità indicate il cloro trovandosi in sovrabbondanza, darebbe nascimento a prodotti più clorurati del cloroformio: il liquido ottenuto conterrebbe cloro libero, il quale, poco dopo, reagirebbe sul cloroformio già formato, svolgendo calore e impoverendo corpi clorurati più del cloroformio stesso. È questo un accidente che suole succedere di frequente, onde si vuole il prodotto, poco dopo che fu condensato, rabbollire per effetto di viva effervescenza, scaldandosi spontaneamente, e rimanere distrutto le parti. Per evitare il grave inconveniente, André Gerard consiglia di aggiungere al cloroformio che si raduna nel collettore, e prima che si separi intimamente dall'acqua, una soluzione debole di carbonato di soda, affinché assorbe il cloro ed impedisca la temuta reazione.

Kessler descrisse un apparecchio alquanto diverso dall'esposto per la fabbricazione del cloroformio.

Abbiamo un ampio tamburo di lamiera di piombo, munito le parti saldate col piombo, pel mezzo del fondo superiore entra un asta verticale armata di alette nell'estremo, che si imperna nel mezzo del fondo inferiore, e porta nell'alto, fuori del tamburo, un manico curvo, con cui si fa girare, durante l'operazione, per mantenere mescolati gli ingredienti ed agevolare l'equabile distribuzione del calore. Il tamburo ha rotondo nel fondo superiore, 1° un apertura che si può turare a volontà, ed è per introdurre gli ingredienti, 2° una canna per la spingimento del vapore del cloroformio e che la conduce nell'apparecchio di condensazione, 3° dal lato opposto a questa, un altra canna che si apre ad imbuto fuori del tamburo, e che si stende dentro fino a toccare la superficie del liquido, 4° una canna di condotta del vapore d'acqua bollente, fornito da un generatore, la qual canna è inserta nella canna ad imbuto, al di sotto del punto in cui essa si allarga. La canna ad imbuto porta una chiave, che stando aperta lascia sfogare il vapore pel di sopra, e stando chiusa lo costringe a dirigersi nella mescolanza d'onde si forma il cloroformio, di modo che, secondo che si tiene chiusa od aperta, si regola il grado di scaldamento prodotto dal vapore d'acqua.

Il cloroformio, di mano in mano che s'ingrossa, passa in un serpentino contenuto in bacino raffreddato, e stilla in una bottiglia a due colli, la quale comunica con altre tre simili bottiglie, tutte mantenute fredde, la penultima piena di alcole a metà, e l'ultima piena di cotone imbevuto di alcole.

In cambio del tamburo di piombo si può anche usare una botte di legno, purché di perfetta tenuta e ben cerchiata.

Si prendono 40 chilogrammi di cloruro di calce di ottima qualità, e si fanno cadere nel tamburo di piombo, mediante una bacinella quadrangolare, collocata nell'apertura, già menzionata, che è nel fondo superiore. Tale bacinella versa nella parte in cui si stringe due cilindri scanalati, posti orizzontalmente, e che girando l'uno contro l'altro schiacciano il cloruro e l'introducono polverizzato nel tamburo. Dopo l'introduzione del cloruro si aggiungono, nella maniera indicata, 4 chilogr. di calce idratata, poi si versa un ettolitro di acqua a temperatura di 80 a 90° c. In allora si luta l'apparecchio, si fa girare l'asta alata per mescere gli ingredienti, si versano per la canna ad imbuto 4 chilogr. di alcool commerciale ed è rotondo dell'ultima operazione, e il cloroformio che si va ingenerando comincia a distillare. Quando la distillazione non incomincia immediatamente, si dovrà dischiudere la chiave per cui possa entrare il vapore dal generatore; ma, contenuta che sia, la chiave tosto si richiude. Qualora poi la distillazione apparisca troppo rapida, dovrebbesi temperare versando acqua fredda per la canna ad imbuto, dacchè è necessario che proceda regolarmente.

Allorchè la reazione è a termine, si introduce il vapore di nuovo nel tamburo, e il contenuto, che si scalda fino a 100°, dee essere mosso di frequente, girando l'asta alata. Dopo di che sono tre ore dall'alcole, il rotondo che è nel tamburo contiene poco più di alcole e di cloroformio, si chiude il condotto del vapore e si cava la materia rimasta nel tamburo, aprendo la chiave di un tubo scaricatore che è nel fondo, raccogliendola in tinozza e lasciandola deporre per decantare la parzione liquida, che poi si usa nella seguente operazione in cambio di acqua semplice. L'alcole della penultima e dell'ultima bottiglia a due colli può servire per altre operazioni, e il processo può essere replicato tre o quattro volte in un giorno. Per ogni chilogr. di cloruro di calce si ottengono da 80 a 90 gr. di cloroformio puro.

Per rettificare il cloroformio grezzo, ottenuto coll'uno o coll'altro degli apparecchi descritti, si dovrà mescolare con 4 a 5 volumi di acqua alcalinizzata alquanto con carbonato di soda. L'acqua toglie l'alcole ed altri prodotti solubili del cloroformio, e il carbonato di soda assorbe il cloro che vi fosse in eccesso libero. Il cloroformio si raduna sotto l'acqua; si separa per decantazione e si versa in una spersa di mangia con un poco di acqua, e si sbatte gagliardamente acciò perda le ultime traccie dell'alcole, agitando e sbattendo finché, togliendo del cloroformio e provandolo coll'areometro di Baumé, si vede che segna 44 gradi. Si estrae dalla mangia e gli si aggiunge un poco di acido solforico concentrato, il quale incarbonisce certe materie organiche contenutevi e le colora di bruno. Si agita per parecchi minuti e si lascia in quiete per dodici ore. Si torna a lavare con acqua affine di separarne l'acido solforico, e poscia si distilla in alambicco rettificatorio, entro cui si getta un poco di carbonato di soda affine di

saturare l'acido solforico che non fosse stato tolto dal lavacro.

CLOROFORMIO (chim. tox.). — Quando si somministra il cloroformio per via d'inalazione a produrre l'anestesia, non si avvengono mai effetti sì perniciosi da temerne avvelenamento; ma dato in istato liquido e deglutito, può tornare funesto alla salute ed alla vita, per cui la necessità che si conoscano i mezzi opportuni a svelarlo negli organi, nel caso che fosse stato ingerito e propinato in dose tale da resolverne la morte.

Nulla si può determinare di preciso circa alle dose capaci di provocare accidenti gravissimi ed anche letali, avendosi nei tossicologi la narrazione di fatti straordinarissimi di tolleranza e d'intolleranza del cloroformio, dei quali nell'altro si può desumere, tranne che l'avvertenza di usare grande cautela per la quantità, allorquando si prescriva a persone che se fanno uso per la prima volta. Taylor racconta che bastarono 3 grammi di cloroformio per recidere la vita, in poco più di tre ore, ad un fanciullo di anni quattro, che pure ne bastarono 4 grammi in un giovane robusto di ventidue anni per recitarvi gravi sintomi di avvelenamento, a cui non mancarono la morte, essendo stato soccorso in tempo a fare ancor per la robusta complessione, mentre cita alcuni esempi, in cui ne furono sopportate dose complesse, di 60 grammi e perfino di 120 grammi, senza che ne seguissero un esito fatale.

Ludger Lallemand, Maurice Perrin e Duroy dimostrarono in un opera che fu premiata dall'Accademia delle scienze di Parigi, che gli anestetici in generale, tra cui il cloroformio in particolare, non sono distrutti dagli organi, in cui dimorano indecomposti per un tempo più o meno lungo, accumulandosi in modo speciale nel cervello e nel fegato, in cui si riscontrano in maggiore abbondanza quando se ne fa ricerca nel cadavere. Il cloroformio fu trovato nelle proporzioni seguenti, prese per unità la proporzione in cui era nel sangue:

Nel sangue	1,00
Nel cervello	3,92
Nel fegato	2,08
Nei tessuti cellulare e muscolare .	0,16

Allorquando adunque si debba procedere a cercarlo negli organi dell'avvelenato, fa d'uopo operare di precedenza sul fegato e sul cervello, trascurando affatto i tessuti, ed allargando l'indagine fino al sangue, purchè si creda opportuno.

Nella supposizione che il cadavere da cui si estraggono il fegato e la massa cerebrale non abbia peranco incominciato a putrefarsi, può essere sensibile all'olfato l'odore del cloroformio nell'uno e nell'altro viscere, ma qualora la putrefazione fosse già incominciata, e il cloroformio in tenue quantità, l'odore non sarebbe palese, e per conseguenza non darebbe indizio di sorta. Ma quando pure apparisse manifesto, ciò non pertanto dovrebbesi procedere alle indagini sperimentali per verificarne la esistenza, ricordando che le sole reazioni chimiche accertate siano bastevoli per togliere qualsivoglia dubbio circa al valore delle conclusioni della perizia legale.

Non sarebbe buon consiglio, per scoprire direttamente il cloroformio, che si stemperassero gli organi nell'acqua e si procedesse alla distillazione, procurando poi di cercarlo nello stillato, dacchè vi si troverebbe in sì piccola copia rispetto al volume del liquido e misto con materie organiche, da non poterlo riconoscere nè coi reattivi, nè dai caratteri organolettici, come l'odore che gli è speciale ed il sapore zuccherino. Per conseguenza i chimici impiegarono un altro mezzo, il quale consiste essenzialmente nell'indurre il cloroformio, se vi è, a vaporizzare a temperatura sì poco elevata, che insieme con esso non passi che del vapore acqueo, e condurre i vapori in canna arroventata, acciò vi si decomponga con sviluppo di acido cloridrico, e far gorgogliare i prodotti gazosi dei vapori decomposti entro soluzione di nitrato d'argento, d'onde la precipitazione caratteristica di cloruro d'argento.

L'operazione dev'essere disposta con un apparecchio speciale, conforme apparisce dalla fig. 101. Si ha un pallone di vetro in cui s'introdurranno gli organi da esaminare, stemperati in acqua, e il collo vi chiude da un turacciolo di sovero a doppio pertugio, nel primo dei quali è infitto un cannello di vetro piegato ad angolo retto, e che scende fino presso al fondo, mentre nel secondo sta infitto altro cannello, di uguale piegatura, ma che non tocca il liquido pel braccio onde entra nel pallone. Al primo cannello va congiunto un soffietto, il secondo s'innesta in canna di porcellana, verniciata internamente, e adagiata in forma obliqua, e che si unisce per l'altro capo con tubo a cinque bolle contenente soluzione di nitrato d'argento. Il pallone si tolla in bagno d'acqua, il quale vuol essere scaldato a temperatura costante di 40 centigradi.

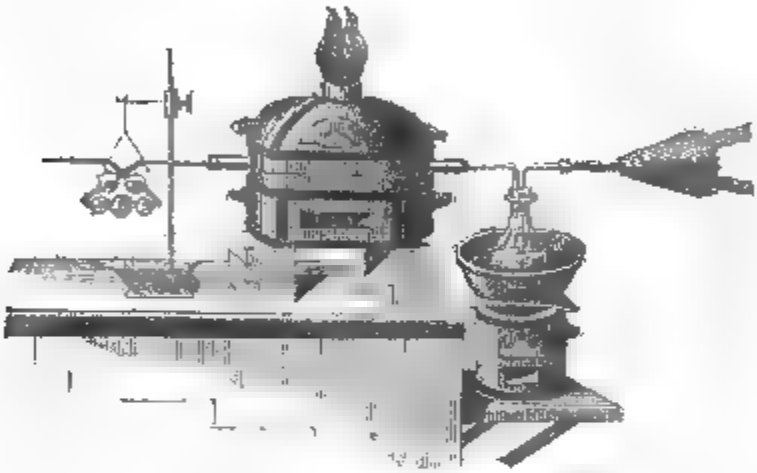
Generalmente per tale ricerca si pigliano, oltre il fegato ed il cervello, anche i polmoni ed il sangue, affine di sperimentare su tutte le parti che possono fornire del cloroformio, e si sminuzzano le materie solide acciò meglio si riducano nella forma pulposa e s'introducono nel pallone col mezzo d'imbuto.

Montato l'apparecchio, non si accende pertanto il fuoco nel forno obliquo, ma si scalda solo il bagno maria a 40°, tenendo costante tale temperatura, indi si fa agire il soffietto, spingendo l'aria con grande cautela in modo che passando per la soluzione di nitrato di argento, contenuta nel tubo a cinque bolle, vi gorgogli a bolla a bolla, e continuasi in questa manovra per circa dieci minuti, affine di

accertarsi che nulla su prodotto di precipitato nel nitrato d'argento. Ciò veduto, si tralascia di muovere il soffietto, si mettono carboni accesi intorno alla canna di porcellana, che dev'essere scaldata gradatamente fino a rovente; e poi si opera col soffietto. Se nel termine di dodici a quindici minuti nulla appare di torbido o di precipitato nel liquido argentico, si cessa dal soffiare, perchè è segno che le materie del pallone in esame non contenevano cloroformio, ma se appaiono indizi di precipitato, si seguita a mantenere il gioco del soffietto, finchè l'aria gorgogliata per le materie non dia più nascimento a precipitato. In allora si travasa il liquido argentico insieme col suo precipitato in bicchierino conico, e questo si lava più volte, per decantazione, con acqua stillata, indi si cerca se veramente si tratti di cloruro d'argento. A tale effetto si verifica che è solubile facilmente nell'ammoniaca, che imbruna alla luce, e che è insolubile nell'acido nitrico, freddo e bollente.

Qualora nelle condizioni descritte siasi formato cloruro d'argento, si è certi che le materie esaminate contenevano cloroformio, poichè solo da esso (purchè si procedesse secondo l'esposto) poteva derivare l'acido cloridrico che diede origine al detto cloruro. E di fatto, se le materie avessero contenuto cloro libero ed acido cloridrico libero, d'onde la formazione del cloruro d'argento, quello sarebbe apparso già nel primo periodo dell'operazione, cioè quando si procedette col soffietto, essendo fredda la canna di porcellana; la necessità di averla arroventata per conseguire l'effetto, dimostra che la sostanza clorata o volatile, trascinata dall'aria gorgogliante nel pallone, era di natura tale da non manifestare il proprio cloro, se non decomposta per elevata temperatura, come fa appunto il cloroformio.

Figura 107.



Ma è da avvertire frattanto, che al presente si conosce un'altra sostanza, pure usata in medicina, capace eziandio di produrre effetti tossici, ed è il cloralo, che introdotto nel sangue si sdoppia in maniera da ingenerare cloroformio (*vedi* CLORALE (IDRATO DI), *chim. tox.*), per cui può nascere il dubbio se il cloroformio trovato negli organi esaminati derivi da cloroformio propinato, oppure da idrato di cloralo. Siccome i dati chimici, in questo caso, non potrebbero risolvere il dubbio, fa d'uopo che il tossicologo s'ingegni di chiarirlo per vie diverse che non sia l'esperienza del laboratorio, cioè per informazioni relative alle circostanze ultime della vita dell'avvelenato.

CLOROGENICO ACIDO (*chim. gen.*). *Vedi* CAFFETANNICO ACIDO.

CLOROGENINA (*chim. gen.*). — È l'acido clororubico. Materia speciale contenuta nella robbia e nelle radici d'altre piante, e capace di essere sdoppiata, per ebollizione cogli acidi, in zucchero ed in una sostanza verde insolubile (*vedi* ROBBIA).

CLOROGENINA (*chim. gen.*) — Nome che fu dato da Hesse ad una base organica ch'egli estrasse da una certa corteccia derivante dall'Australia. La preparazione si fa come segue: si esaurisce con acqua inacidita dall'acido solforico la corteccia, e si aggiunge bicloruro di mercurio al liquido per precipitare la clorogenina. Si decompone coll'acido solfidrico il precipitato, si filtra il liquido, si concentra, si tratta con acqua di barita. Il nuovo precipitato raccoltone dev'essere seccato, poi disciolto nell'alcole neutralizzato coll'acido solforico, svaporato e fatto precipitare di nuovo col mezzo dell'ammoniaca.

È una polvere amorfa, bruna, solubile facilmente nell'acqua e negli acidi allorchè sia stata precipitata di recente. Si scioglie nell'ammoniaca debole, ma

rifiuta di sciogliersi nella concentrata, si scioglie pure nel cloroformio, formando un liquido rosso-bruno per trasparenza e verde per trasmissione. Possiede sapore amaro e provoca il vomito allorquando venga ingerita.

La sua composizione è rappresentata dalla formula $C^{14}H^{10}Az^{2}O^{4} + H^{2}O$. Combinandosi coll'acido solforico forma una massa bruna ed amorfa; coll'acido cromico ingenera un precipitato giallo, di facile decomposizione e della formola

$$9(C^{14}H^{10}Az^{2}O^{4}) + Cr^{3}O^{6} + H^{2}O.$$

Nella corteccia che la fornisce è contenuta in proporzione di circa 2,5 per 100, e ne costituisce il principio attivo e colorante.

CLOROLURICO ACIDO (*chim. gen.*) — Acido prodotto, insieme con altre sostanze, dall'azione dell'acido cloroso sopra l'acido urico. Cristallizza in lamine perlacee; forma de' sali cristallizzabili col bario e col piombo, ed un precipitato pesante coi sali d'argento.

Schiel ne ritrasse, col mezzo dell'analisi, di carbonio 27,3, d'idrogeno 3,8, di azoto 28,1, di cloro 11,4. Da questi numeri se ne dedusse la formola approssimativa $C^{14}H^{10}Az^{2}Cl^{2}O^{4}$.

CLOROMETILASE. $C^{4}H^{6}Cl^{2}$ (*chim. gen.*). — Prodotto oleoso, più denso dell'acqua, volatile senza decomposizione, che Laurent ottenne dall'azione della potassa sull'acetato di metile bicloruro. Gerhardt suppose che sia etilene bicloruro.

CLOROMETRIA (*chim. anal.*). — Il valore dei cloruri decoloranti od ipocloriti si misura da la quantità di cloro attivo che quelli contengono, poichè appunto se ne fa uso nei laboratorii di chimica, nella medicina, nell'igiene e nelle industrie, per quel tanto di forza clorurante, disinfettante o scolorante che mostrano di possedere. Da ciò la necessità di avere mezzi pronti e sicuri con cui determinare la loro bontà in ordine agli effetti che si vuole conseguire adoperandoli, mezzi non solo praticabili dal chimico, ma pur anche dall'industriale, e perciò di facile maneggio.

Fra tutti i metodi proposti per il saggio clorometrico degli ipocloriti, quello che si usa più di frequente fu immaginato da Gay-Lussac, ed è fondato sull'azione scambievole tra l'anidride arseniosa (arsenico del commercio) e l'ipoclorito in soluzione.

Per eseguirlo occorre che si abbia una soluzione normale dell'anidride arseniosa, a titolare la quale occorre pure che si prepari una soluzione normale di cloro, e circa al modo di ottenerla diremo come si debba procedere.

Si prende una bottiglia di vetro, della capacità di un litro, od anche di 500 c. c. esattamente, e resa bene asciutta si empie di gas cloro secco, facendovi giungere il gas, svolto da un apparecchio apposito (vedi CLORO, *chim. gen.*) e disseccato col mezzo di una colonna di cloruro di calcio fuso. Quando la bottiglia ne sia piena, e credasi che tutta l'aria del recipiente sia stata discacciata dal gas affluente, si chiuderà col suo tappo, di vetro smerigliato, e si capovolgerà sopra catino pieno di acqua pura, od anche di acqua resa alcalina con un poco di carbonato di potassa, indi si rimuoverà il turacciolo (fig. 108), tanto che entri una parte del liquido nella bottiglia. Si richiuderà il turacciolo, si dibatterà la bottiglia tre o quattro volte, e si riporrà, come prima, nell'acqua del catino, ritraendo alquanto

Figura 108.

il turacciolo acciò nuova acqua s'introduca, si respingerà a posto il turacciolo, si sbatterà il liquido nella bottiglia, e ripetendo le dette manovre per una terza volta, cioè finchè la bottiglia siasi piena, si avrà una soluzione normale di cloro attivo, in quanto che, avendo l'acqua sciolto il cloro senza che ne sia sfuggito, ciascun centimetro cubo di essa conterrà un centimetro cubo del gas, di modo che pigliandone 100 c. c., si potrà essere certi che vi saranno 100 c. c. di gas cloro in soluzione. Se nella bottiglia rimarrà dello spazio in cui l'acqua non penetri, ciò vuol dire che vi era dell'aria mista col cloro; ma non importa, perchè il volume del liquido introdotto è uguale esattamente a quello del gas assorbito.

Per l'esattezza dei risultati fa d'uopo, nell'atto in cui si procede a disciogliere il cloro nell'acqua, di notare il grado termometrico del luogo, e parimente la pressione barometrica. Se in quel punto si ha temperatura che la pressione siano normali, cioè la prima a 0° e la seconda a 0,760 mm., non occorrono correzioni; ma dato che tal cosa non fosse, e che la temperatura fosse t e la pressione H, la soluzione non conterrebbe che un volume di cloro, rappresentato da $\frac{1}{1 + 0,00367.t} \cdot \frac{H}{760}$ di cloro nelle condizioni normali, ed il suo titolo corrisponderebbe a $100 \frac{1}{1 + 0,00367.t} \cdot \frac{H}{760}$.

Preparata la soluzione di cloro normale, e supposto che per 1 litro contenga esattamente ultrat-

tanto su volume di gas cloro, cioè in peso 3gr,17, essa dovrà produrre una perfetta e completa reazione con 1 litro di una soluzione normale di anidride arsenicosa, che si fa sciogliendo 4,44 di questa in tant'acqua da compiere la misura indicata. Se le due soluzioni reagenti sono nella debita condizione, tutto il cloro della prima rimarrà trasformato in acido cloridrico, e tutta l'acido arsenioso della seconda sarà convertito in acido arsenico della qual cosa si potrà avere la prova, esperimentandone prima una porzione con qualche goccia di solfato d'endaco, che non deve scolorire se tutto il cloro rimase calcolato, ma che deve scolorire immediatamente con una o due goccie di cloro, se tutto l'acido arsenioso fu convertito in acido arsenico. Caso adunque che l'endaco perdesse il suo azzurro nel primo versarlo nel misto delle due soluzioni, si avrà certezza che vi si contiene un residuo di cloro, ma che rimanesse colorito, anche dopo l'aggiunta di alcune goccie di soluzione di cloro, sarà certo che vi si contiene dell'acido arsenioso non trasformato in arsenico. L'equilibrio di sostituzione scambievole dei due reagenti in soluzione appare dall'equazione

$$\underbrace{As^2O^3}_{\text{anidride arsenicosa}} + 2H^2O + Cl^4 = 4ClH + \underbrace{As^2O^5}_{\text{anidride arsenica}}$$

Donde si vede che per una molecola di As^2O^3 ne occorrono 4 di Cl, che è quanto a dire, per 198 del primo abbisognano 142 del secondo. Ora, se il litro del cloro in soluzione pesa 3,1689, che in cifra più tonda può considerarsi uguale a 3,17, per sapere quanto di anidride arsenicosa vi corrisponda, si stabilirà la proporzione

$$Cl^4,142 \quad As^2O^3,198 \quad 3,17 \quad x = 4,44.$$

Qualora si abbia la soluzione arsenicosa normale, è facile che si vegga come debba valere per determinare il valore di una soluzione di cloro altro, la cui forza sia non conosciuta, ed in vero, se un volume dell'una compie la reazione precisamente con uno dell'altra, ciò significa che quella del cloro contiene un volume di cloro attivo, se non la compisse che raddoppiandone il volume rispetto a quello della seconda, ciò dimostrerebbe che la soluzione clorica non racchiuderebbe che la metà di un volume di cloro, cioè sarebbe al titolo di 50, in cambio del titolo di 100.

Quando alla soluzione del gas cloro si sostituisca altra di un cloruro decolorante, le cose non mutano, perchè quanto di cloro fu assorbito dall'alcali, tanto si palesa in condizione di attività non occultata. E ciò avviene (sebbene metà del cloro si trovi in istato di cloruro metallico nel composto mentovato) perchè tanto di cloro, in equivalente atomico, entra in combinazione diretta col metallo, quanto ne spetta di ossigeno a formare l'ipoclorito, e cloro ed ossigeno di questa agiscono concordemente ad ossidare l'anidride arsenicosa, ed a scolorare le materie vegetali colorate, anzi il cloro in tal caso vi coopera mediatamente. E di fatto, si osservi l'equazione seguente, in cui l'acido ipocloroso si rappresenta libero, come lo è di fatto nella soluzione dell'ipoclorito, che si rende acido per la reazione

$$\underbrace{2ClOH}_{\text{acido ipocloroso}} + \underbrace{As^2O^3}_{\text{anidride arsenicosa}} \quad \underbrace{As^2O^5}_{\text{anidride arsenica}} + \underbrace{2HCl}_{\text{acido cloridrico}}$$

In essa è palese che mentre il solo ossigeno opera sul corpo ossidabile, anche il cloro s'impadronisce dell'idrogeno e rimane in istato di acido cloridrico.

Qualora si trattasse di un corpo vegetale colorato, la cui scolorazione derivasse da sottrazione d'idrogeno, l'azione sarebbe pure di ossidazione diretta, o di sottrazione d'idrogeno, ma in pure il cloro dell'acido ipocloroso starebbe sempre a tenere con sè l'idrogeno dell'acido suddetto.

Ora a produrre 2 atomi d'acido ipocloroso nell'assorbimento di cloro compiuto dagli ossidi alcalini ne abbisognano 4 di cloro, questi corrispondono per attività disidrogenante od ossidante a 2 di ossigeno, e però l'acido ipocloroso possiede un'attività doppia del cloro contenuto, perchè ha un atomo di ossigeno attivo, attività la quale corrisponde esattamente a quella del cloro che fu fissato dall'alcali.

Per preparare la soluzione arsenicosa clorometrica si prendono

Arsenico bianco, ossia anidride arsenicosa gr. 4,44
Acido cloridrico puro . . . . . » 30,00
Acqua stillata, quanto basta per un litro di soluzione.

L'acido cloridrico è necessario per la più facile soluzione dell'anidride arsenicosa, e perchè anche la reazione clorometrica, scomponendo di mano in mano l'ipoclorito, e così rendendo libero l'acido ipocloroso non vi contribuisse la reazione tra l'ipoclorito e l'anidride arsenicosa, riuscirebbe non totale.

Si porfirizza l'anidride arsenicosa, si secca e si pesa, s'introduce in matraccio insieme coll'acido cloridrico, già diluito con 15 o c. di acqua, e si scalda a blando calore sino a soluzione compiuta. In allora si diluisce coll'acqua stillata, finchè si abbia un litro preciso di liquido, misurato a temperatura di 15°. È questa la soluzione normale, cioè capace di assorbire un litro di cloro gassoso, sciolto in un litro di acqua.

Per indice e contrassegno del punto in cui tutta l'anidride arsenicosa fu convertita in anidride arsenica, conforme all'equazione data di sopra, si suole far uso di alcune goccie di una soluzione azzurra di solfato d'endaco, il quale non è intaccato nè scolorito

dall'acido ipocloroso, se non quando tutta l'anidride arseniosa fu trasformata sino al ultimo termine.

Il solfato d'endaco, adoperato a quest'uopo, si prepara facendo digerire a caldo una parte d'endaco polverizzato con 7 p. d'acido solforico di Nordhausen o fumante allorchè l'endaco è disciolto si diluisce con tant'acqua che basti perchè ne occorrano da 6 a 8 goccie per essere scolorita da una goccia di soluzione normale di cloro.

Quando si vuole procedere all'assaggio fa d'uopo di avere a propria disposizione gli strumenti necessarii, i quali sono:

1° Un bicchiere acclive di vetro B (fig. 109) entro cui si versa la soluzione dell'acido arsenioso, ed in cui si stilla la soluzione dell'ipoclorito, nell'operazione clorometrica; deve essere di fondo piatto, di centimetri *sette*, all'incirca, di diametro, e *dodici* di altezza.

2° Una pipetta D (fig. 110), capace, sino al segno y, di contenere *dieci* centimetri cubi di acqua stillata, ossia 10 grammi. Il segno circolare, posto all'altezza dell'occhio, dev'essere tangente a la concavità del liquido. Si empie per aspirazione, ovvero per immersione.

3° Una buretta ab (fig. 111) in cui 100 divisioni corrispondono a 10 c. c. di liquido, cioè ciascuna

Figura 109. Figura 110. Figura 111.

divisione equivale ad $^1/_{10}$ di c. c.; tanto che deve essa rimanere empita tra 0° e 100° col liquido contenuto sino a *y* nella pipetta D.

Per comodità maggiore, è opportuno che abbia capacità doppia della pipetta, cioè porti 200 divisioni, equivalenti a 20 c. c.; il suo diametro dev'essere possibilmente uguale a quello della pipetta. Siccome poi il marcare le divisioni sul vetro farebbe che fossero troppo vicine e si confondesse un tratto coll'altro, perciò si usa di segnarne *cinque*, in cambio di *dieci*, tra il 0° e 1, tra 1 e 2, ecc.; di modo che una divisione equivale a 2 centesime parti del 10 c. c. Ciò frattanto non impedisce che ad occhio si possa prendere facilmente la metà di ogni divisione segnata, e così cogliere anche la 100ª parte del liquido.

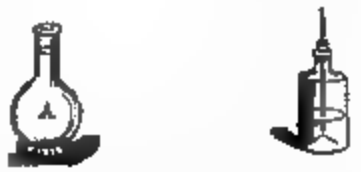
Siccome poi la porzione minore che si può versare dalla buretta è di una goccia alla volta, perciò occorre che si osservi a quanto corrisponde per una divisione, la quale cosa si ottiene numerando le goccie che cadono dalla buretta per un dato numero di divisioni. Se, per esempio, si ebbero 15 goccie tra 0° e 10°, ciascuna goccia varrà $^{10}/_{15}$, ossia $^2/_3$ di grado. Affinchè poi le goccie si stacchino facilmente dal pippio, torna opportuno di ungerne il becco con un poco di manteca, fatta con parti uguali di cera e di sugna.

4° Una bottiglia contenente la soluzione di endaco, ridotta a tal grado di diluzione, che ne occorra una goccia solamente per scolorirne da 6 ad 8 goccie. La bottiglia si tiene chiusa con un turacciolo di sovero, attraversato da un cilindretto pieno, di vetro, e che rimane immerso, per una parte, nella detta soluzione. Qualora si voglia colorire il liquido arsenioso, si cava il turacciolo, in cui è infitto il cilindretto, e questo si scuote sul bicchiere B, in cui è già il liquido suddetto; per la scossa ricevuta lascia cadere una gocciola della soluzione azzurra che le era aderente, e ciò produce una colorazione bastevole.

5° Un fiasco A (fig. 112) della tenuta di un litro di acqua stillata, nel segno *a* indica la misura precisa del litro.

6° Un'altra bottiglia (fig. 113) a collo piuttosto lungo, in cui si conserva la soluzione arsenicale già

Figure 112. Figura 113.



preparata. Dev'essere profonda e non molto larga, e vi s'immerge la pipetta, perchè vi si empia del liquido, senza avere bisogno di aspirarlo, allo scopo di evitare il pericolo che, facendolo introdurre nella pipetta, assorbendo colla bocca, non ne trascorra in bocca ed in gola, con pericolo dell'operatore.

Descritti gli strumenti principali della clorometria per i cloruri decoloranti, esporremo ora i particolari diversi delle maniere da usare per eseguire l'assaggio.

Abbiasi il barile o recipiente entro cui è il cloruro decolorante da analizzare. Se ne prendono dei pezzi qua e là, nel alto, nel centro e nel fondo, e si mescolano tritandoli per formarne un campione unico, rappresentante la media dei valori del cloruro, che talvolta sono diversi, secondo gli strati o luoghi della massa. Di tal campione si pesano 10 grammi precisi, i quali si macineranno in mortaio di vetro o di porcellana, con un poco d'acqua, indi, rimacinati, si stempereranno con altr'acqua e si la-

colori deputre e chiarire, decantando la parte liquida. Si ripeterà l'operazione con acqua per altre due o tre volte, con che viene discioltо tutto l'ipoclorito esistente nel campione, restando indisciolti il carbonato di calce, calce viva e forse anco solfato della stessa base. È da notare la necessità di sottrarre coll'azione solvente dell'acqua, secondo osservato F. Fiore che non si riesce a togliere da la parte indisciolta l'ipoclorito per intero se non col terzo lavacro.

Unite le soluzioni nel fiasco A (fig. 112) si aggiunge acqua fino a compiere il litro precisi, e si diluisce per rendere uniforme il liquido. Ciò eseguito, si riempie la buretta a b (fig. 111) fino a che raggiunga l'estrema divisione in alto, cioè fino alla zero. Nel tempo stesso si riempie la pipetta D (fig. 110) colla soluzione arsenicosa, fino al tratto p, cioè per un volume di 10 c. c., e si versa nel bicchiere B (fig. 109). La soluzione arsenicosa deve essere colorata con una goccia di solfato di indaco. Si piglia colla mancina il bicchiere e colla destra si si stilla a goccia a goccia dalla buretta la soluzione dell'ipoclorito, movendolo con moto giratorio, acciò la mescolanza del liquido si compia rapidamente. Nel procedere dell'operazione l'azzurro del liquido sbiadisce al punto che rimane quasi indiscernibile, se allora si ravviva il colore con altra goccia di solfato d'indaco e da questo punto si comincia a stillare l'ipoclorito con somma lentezza, per cogliere l'istante in cui si scolori la soluzione arsenicosa, cioè che succede nell'atto in cui l'operazione è a termine.

Supponiamo che nel saggio eseguito occorrevano 106 divisioni dell'ipoclorito per la trasformazione totale dell'acido arsenioso in arsenico, il titolo dell'ipoclorito risulterà di 92,6 gradi, cioè conterrà, per 100 c. c. del liquido, 92,6 c. c. di cloro attivo, considerato in condizione gassosa, che è quanto a dire 7,2 c. c. di cloro di quello che avrebbe in soluzione normale di cloro (vedi pag. 626.), e di quanto dovrebbe avere un buon cloruro di calce decolorante, essendosi conosciuto coll'esperienza che, preparato a dovere, per 10 grammi in peso, fornisce con un litro di acqua una soluzione di cloro attivo uguale per forza sbiancante e decolorante a quella di cloro libero normale già menzionata.

È un titolo che si può considerare di eccellenza sufficiente, poichè non si aggiungono che 2 goccie di soluzione di indaco, le quali corrispondono ad $\frac{1}{4}$ di grado; ma qualora si volesse raggiungere una precisione maggiore, si ridurrà il saggio senza valore dell'indaco per colorare il liquido arsenioso, versandovi da 106 a 107 divisioni dell'ipoclorito, e poi stillandovi una sola goccia di soluzione d'indaco, e compiendo la prova. Supponiamo che di nuovo abbiano occorso 106 divisioni per la reazione compiuta, l'ultima goccia, necessaria da essere aggiunta, non abbisognava che per una parte, poichè una nuova goccia non avrebbe prodotto più effetto di metà. È può adunque con sufficiente presunzione supporre che bastasse per metà, e per metà sia stata di soperchio, e siccome metà goccia è eguaglia $\frac{1}{4}$ di divisione (essendo una goccia pari a $\frac{1}{2}$ di divisione), così converrà che si sottragga $\frac{1}{4}$ da 106, onde questa cifra verrà ridotta a $105\frac{3}{4}$, non che il titolo scenderà da 92°,6 a 92°,4.

Ma, per altra parte, essendosi colorato il liquido con 2 goccie di indaco (nel primo assaggio), ed abbisognando esse per incolorare di $\frac{1}{4}$ di divisione della buretta, fa d'uopo togliere $\frac{1}{4}$ goccia d'ipoclorito, che operò sull'indaco e non sul liquido arsenioso e incolore, di guisa che, dovendosi sottrarre colla $\frac{1}{4}$ goccia d'ipoclorito rimasta in eccesso la $\frac{1}{4}$ goccia che produsse lo scolorimento, si avrà una goccia intera la quale non operò a convertire l'acido arsenioso in arsenico. Non tenendosi conto adunque di detta goccia dell'ipoclorito, le divisioni 106 saranno da calcolarsi in $107\frac{1}{4}$, ed il suo equivalente sarà di 92°,1.

Rammentando ora che l'assaggio fu eseguito per 10 grammi del cloruro decolorante, si troverà che contengono litri 0,921 di cloro attivo considerato in stato gassoso, e per un chilogrammo, che ne contiene litri 92,1. Siccome il gas cloro per determinarne il peso in volume è preso in istato di perfetta secchezza e sotto la pressione normale di 760 mm., e siccome anche 1 litro pesa 3,17 grammi, ciò significa che, avendone litri 92,1 in un chilogrammo di cloruro decolorante, si potrà sapere quanto se ne ha in peso, non avendo che a moltiplicare 3,17 per 92,1.

Tale maniera di calcolare per volumi è difettosa, poichè è più importante precisamente che si conosca quanto di cloro attivo è contenuto in peso nel cloruro di calce di cui si fece l'assaggio. Ma non torna difficile, saputosi il quantitativo dei volumi del cloro, calcolare quale ne sia il peso, essendo già noto che un litro di cloro gassoso corrisponde a gr. 3,1689. Se, per esempio, 10 gr. del cloruro saturarono precisamente 100 c. c. della soluzione arsenicale, ciò vuol dire che contengono un litro di cloro attivo, considerato gassoso, un litro pesa gr. 3,1689, dunque in 10 gr. saranno gr. 3,1689 di cloro, ed in un chilogrammo gr. 316,89.

Quando però si avesse un cloruro decolorante di calce perfetto, il suo valore pel cloro attivo sarebbe superiore di non poco al prodotto commerciale, poichè, risultando da 2 atomi di calce, 4 di cloro e 1 di acqua ($2CaO + Cl^4 + HO$) possiede l'equivalente di 274,84, in cui i 4 atomi di cloro attivo corrispondono in peso a 141,84, che è quanto dire 51,16 per 100.

E qui avvertiamo, prima di chiudere il discorso relativamente al processo clorometrico di Gay-Lussac,

che non torna indifferente di versare la soluzione del cloruro decolorante nel liquido arsenioso, o questo nell'altra, poichè, preferendosi il secondo modo (che sarebbe anche il più comodo, dacchè tosto si vedrebbe dai gradi quale il titolo del prodotto esaminato), si avrebbe qualche perdita non trascurabile di cloro. E di fatto, quando la soluzione del cloruro decolorante cade nel liquido arsenioso, tosto l'acido ipocloroso che si svolge da quella s'incontra in tal massa di acido arsenioso, da rimanere estinto immediatamente, onde non se ne può svolgere in istato libero, mentre, operando all'opposto, cioè col liquido arsenioso nella soluzione clorica, il liquido arsenioso, essendo inacidito forte dall'acido cloridrico, separa dall'ipoclorito più di acido ipocloroso che non possa estinguersi da l'acido arsenioso del liquido versato, e per conseguenza, rimanendo del cloro non estinto, e via via accumulandosi, si verrà ad un dato punto in cui se ne dissiperà avanti che sopraggiunga nuovo liquido arsenioso, ed in sufficienza, a reagire.

Essendo costretti adunque di procedere come si espose, non si ha immediatamente il titolo del cloruro, poichè è in ragione inversa del numero delle divisioni adoperate per la reazione compiuta col preso volume del liquido arsenioso. Se per 100 di questo occorsero 50 divisioni dell'ipoclorito, il titolo sarà uguale a $100 \times 100 / 50 = 200$, se per lo contrario ne abbisognarono 200, il titolo sarà uguale a $100 \times 100 / 200 = 50$. Farebbe d'uopo adunque che per ciascuna operazione con cloruri diversi si dovesse fare un calcolo, con perdita di tempo e fastidio, ma il Gay-Lussac provvide a questo inconveniente, pubblicando la seguente tavola, nella quale si vede il titolo corrispondente per ogni volume di soluzione del cloruro decolorante adoperato a produrre la reazione compiuta col volume costante del liquido arsenicale.

Tavola di Gay Lussac per la corrispondenza tra la quantità del cloruro di calce decolorante adoperata per un volume costante di liquido arsenioso, e il titolo di esso cloruro rappresentante la proporzione contenuta di cloro attivo.

Ipoclorito adoperato	Titolo corrispondente	Ipoclorito adoperato	Titolo corrispondente
10°	1000	18°	555
11	909	19	526
12	833	20	500
13	769	21	476
14	714	22	454
15	667	23	435
16	625	24	417
17	588	25	400

Ipoclorito adoperato	Titolo corrispondente	Ipoclorito adoperato	Titolo corrispondente
26°	385	83°	120
27	370	84	119
28	357	85	118
29	345	86	116
30	333	87	115
31	323	88	114
32	312	89	112
33	303	90	111
34	294	91	110
35	286	92	109
36	278	93	107
37	271	94	106
38	263	95	105
39	256	96	104
40	250	97	103
41	244	98	102
42	238	99	101
43	233	100	100
44	227	101	99
45	222	102	98
46	217	103	97,1
47	213	104	96,1
48	208	105	95,2
49	204	106	94,3
50	200	107	93,4
51	196	108	92,6
52	192	109	91,7
53	189	110	90,9
54	185	111	90,1
55	182	112	89,3
56	179	113	88,5
57	175	114	87,7
58	172	115	86,9
59	169	116	86,2
60	167	117	85,5
61	164	118	84,7
62	161	119	84,0
63	159	120	83,3
64	156	121	82,6
65	154	122	82,0
66	151	123	81,3
67	149	124	80,6
68	147	125	80,0
69	145	126	79,4
70	143	127	78,7
71	141	128	78,1
72	139	129	77,5
73	137	130	76,9
74	135	131	76,3
75	133	132	75,7
76	131	133	75,2
77	130	134	74,6
78	128	135	74,1
79	127	136	73,5
80	125	137	73,0
81	123	138	72,5
82	122	139	71,9

Ipoclorito adoperato	Titolo corrispondente	Ipoclorito adoperato	Titolo corrispondente
140°	71,4	196°	51,0
141	70,9	197	50,8
142	70,4	198	50,5
143	69,9	199	50,3
144	69,4	200	50,0
145	69,0	201	49,7
146	68,5	202	49,5
147	68 0	203	49 3
148	67 6	204	49,0
149	67,1	205	48,8
150	66 7	206	48,5
151	66,2	207	48,3
152	65,8	208	48,1
153	65,4	209	47,8
154	64,9	210	47,6
155	64,5	211	47,4
156	64,1	212	47,1
157	63,7	213	46,9
158	63,3	214	46,7
159	62,9	215	46,5
160	62 5	216	46,3
161	62,4	217	46,1
162	61,7	218	45,9
163	61,4	219	45,7
164	61 0	220	45,5
165	60,6	221	45,2
166	60,2	222	45,0
167	59,9	223	44,8
168	59 5	224	44,6
169	59,1	225	44,4
170	58,8	226	44,2
171	58,5	227	44,0
172	58,1	228	43,8
173	57,8	229	43,6
174	57,5	230	43,5
175	57 1	231	43 3
176	56,8	232	43,1
177	56 5	233	42,9
178	56 2	234	42,7
179	55 9	235	42,5
180	55,5	236	42,4
181	55,3	237	42,2
182	54,9	238	42,0
183	54,6	239	41,8
184	54,3	240	41,7
185	54,1	241	41,5
186	53,8	242	41,3
187	53,5	243	41,1
188	53,2	244	41,0
189	52,9	245	40,8
190	52 6	246	40,6
191	52,4	247	40,5
192	52,1	248	40,3
193	51,8	249	40,2
194	51,5	250	40,0
195	51,3		

Varii appunti furono fatti al metodo clorometrico di Gay Lussac, relativamente al esattezza de dati che può fornire 1° che allorquando si è prossimi al limite della trasformazione totale dell'acido arsenioso lo scoloramento del solfato d'indaco, aggiunto come indice o contrassegno, non avviene immediato ma succede a poco a poco, e comincia prima che tutto l'acido arsenioso sia distrutto, onde nella fine della reazione buona parte della colorazione azzurra è scomparsa, e ne risulta dell'incertezza per cogliere il punto preciso in cui cessare dal versamento, 2° che allorquando specialmente il cloruro decolorante è in via di scomposizione, allora reagisce già con più efficacia ingiallendo il solfato d'indaco, e rende quasi impossibile una determinazione, neppure approssimativa, perchè l'azzurro si dilegua assai prima della totale estinzione dell'acido arsenioso, 3° che l'acido arsenioso disciolto col aiuto dell'acido cloridrico diluito non possiede quell'attività di reazione col cloro che è desiderabile, come lo fa quando è in istato di arsenito a base alcalina.

Processo clorometrico di Penot, modificato da Mohr — Per ovviare ai difetti indicati, furono proposte alcune modificazioni utili Penot, in cambio di sciogliere l'anidride arsenicosa nell'acido cloridrico, la sciolse nel carbonato di soda; e invece del solfato d'indaco per contrassegno della trasformazione compiuta dell'acido arsenioso in arsenico, si valse di carta incollata di colla d'amido ed imbevuta d'iodure di potassio. Toccando questa carta, che è bianca, con una gocciola del liquido arsenioso, dopo avervi versato parte della soluzione clorica, coglieva il punto di compimento, dal vedere che la gocciola produceva immediatamente sulla detta carta una macchia azzurra, effetto che non potrebbe produrre qualora non fosse estinto l'acido arsenioso per intero.

Mohr avendo osservato che la carta iodurata non sempre corrisponde, perchè occorre a prepararla dell'iodure sodico purissimo, mentre per lo più quello che fornisce il commercio contiene dell'iodato, ed in allora dà la macchia per sè sola quando si prova con una soluzione di un acido forte, pensò pertanto di modificare anche il processo di Penot, ed ai presente i saggi clorometrici nei laboratorii si fanno appunto secondo le prescrizioni del Mohr. Occorrono a quest'uopo tre liquidi: 1° la soluzione arsenicosa, 2° una soluzione d'iodio, 3° una colla scorrevole di amido.

Soluzione arsenicosa. — È detta anche *liquido arsenioso normale al decimo*, e si prepara conforme a le indicazioni di Mohr, cominciando a pigliare arsenico bianco del commercio (*anidride arsenicosa* nel linguaggio moderno, *acido arsenioso* nel antico dei chimici), che dev'essere perfettamente puro, ed assicurandosi se veramente sia tale. A quest'effetto se ne prende un pizzico, si pone su foglia di platino e

se ossido su lampada ad alcole evitando accuratamente di assorbirne vapori bianchi ed inodori perchè sono velenosi. Se nella camera di residuo sul platino è segno che l'acido arsenioso è di buona qualità. Se è di aspetto porcellanoso e del bianco e lucido, con una parte ancora vitrea nell'interno, si può argomentare che non contenne ad esso ad esse ammoniaco. Quando contenesse materie fisse, sarà d'uopo purificarlo, colla sublimazione entro finocchio di vetro, sotto camino, scaldando a bagno di sabbia.

L'acido arsenioso puro dev'essere polverizzato finamente e poi conservato in bottiglie di tappo smerigliato e di largo collo, secondo le cautele occorrenti, perchè non ne succedano avvelenamenti. Affinchè si voglia preparare la soluzione normale, si prende un bottiglia, si taglia il turacciolo e si colloca sotto campana con cloruro di calcio fuso e vi si lascia qualche tempo acciò perda l'umidità assorbita, indi se ne pesano gr. 95, la pesata si stempera con bilancia sottile, entro navicella di vetro, che si fa fondendo a fuoco e poi lungo un tubo di carta grandezza. Pesati i grammi 4,95 di acido arsenioso puro e polverizzato, si introdurranno in palloncino, sopravvertendovi una soluzione di carbonato di soda chimicamente puro, privo in modo assoluto di solfito e d'ipposolfito. Per accertarsene si assaggerà con qualche goccia di soluzione di amido ed una goccia di soluzione d'iodio, dovendo colorarsi immediatamente di azzurro; se rimanesse incolorito, conterrebbe solfito od ipposolfito e perciò sarebbe da rigettare. Torna perciò meglio che si prepari col bicarbonato di soda, il quale non contiene sale degli acidi minori dell'anidro, se ne prendono 10 grammi, si introducono con acqua nel palloncino in cui è l'acido arsenioso, e si scalda fino a completa dell'effervescenza ed a soluzione perfetta dell'acido arsenioso. Si versa la soluzione chiara in fiasco di un litro, se con fu mosto un poco di acqua stillata, si lava il palloncino con altr'acqua che si aggiunge al liquido del fiasco, e questo si riempie pure con acqua fino al segno del litro. Con questa la soluzione arsenicale normale è ordinata, ma prima di adoperarla fa d'uopo accertarsi se contenga dei solfuri o solfiduri. A questo effetto vi si stilla qualche goccia di soluzione di amido, e si tinge in azzurro con soluzione d'iodio. Dopo ciò vi si getta un poco di carbonato di soda puro e di bicarbonato, e se si osserva che il colore scomparisce, qualora la decolorazione succeda, si dovrà, per certezza maggiore, aggiungere per ciascun cmchio un poco di carbonato di soda.

Soluzione d'iodio. — Si prepara la soluzione di decimo d'iodio, che riesce talmente bruna che malamente si distingue il menisco in una buretta di 15 a 16 millimetri di diametro. La soluzione si decimo si fa con 12gr.,692 d'iodio puro, ma torna più opportuno di averla a centesimo, e perciò che si prenda 1gr.,269 d'iodio, e si sciolga con iodure di potassio puro ad acqua, sino al totale di un litro. Qualora non si trovasse iodio puro e secco, si può usarne dall'umido, ed anche di quello che contiene del cloro, purchè si proceda poscia al riscontro del vero titolo dell'iodomano, tuttavolta è preferibile uno dell'iodo senza materia straniera ad acqua. Quando l'iodo sia puro e secco, la soluzione avrà un titolo preciso corrispondente per ciascun grado a 10 gradi della soluzione arsenicale.

Ciò posto, è manifesto che 10 cent. c. della soluzione d'iodo equivarranno ad 1 cent. c. della soluzione arsenicale, perchè la prima è per centesimo e la seconda per decimo. Per accertarsene, si verseranno in bicchiere da una buretta, 5 o 10 c. c. di soluzione arsenicale e si aggiungerà un poco di colla d'amido e di bicarbonato di soda, e si sperimenterà colla soluzione d'iodo, la quale sarà versata fino ad apparire del colore azzurro. Se per raggiungere questo termine occorsero 50 o 100 c. c. della soluzione d'iodo, sarà indizio che i due liquidi si controbilanciano in grado. Qualora poi si riscontrasse qualche differenza, farebbe d'uopo tenerne conto e col calcolo determinare i rapporti precisi di reazione tra i due liquidi. Essendo il liquido coll'arsenico di soda di titolo preciso e sicuro, o piuttosto riuscendo alquanto diverso il titolo della soluzione d'iodo, per la difficoltà di avere il reattivo puro, succede di frequente che la soluzione d'iodio si dimostri un tantino più debole del grado normale, di modo che in cambio di abbisognarne 50 cent. c. per 5 cent. c. del liquido arsenicale, ne farà d'uopo di 50 cent. c. o qualche frazione. Supponga che ne occorressero 50,6 cent. c., ne verrà di conseguenza che 1 cent. c. di soluzione d'iodo sarà

$$=\frac{5}{50,6}=0,09881 \text{ cent. c. del liquido arsenicale.}$$

Il mercurio il liquido medesimo non si altera col tempo, qualora stia chiuso in recipiente a buon tappo, perchè fino a tanto che ne ne abbia, se ne raggiungerà la forza conforme alla cifra che risulta pel liquido arsenicale, di modo che 2 cent. c. del primo corrispondono a 0,19762 c. c. del secondo, 3 c. c. a 0,29643 ecc.

Soluzione di amido. — Si prende fecola di patate, od amido di cereali, si stempera nell'acqua fredda, e se ne versa una piccola quantità nell'acqua bollente, si agita. L'amido gonfia e forma colla. Si stempera in acqua nuovamente e si lascia in quiete. Sul fondo si raccoglie una posatura, e il liquido rimane quasi chiaro, ed è con questo che le reazioni successive può manifestarsi, perchè la posatura rende torbida e mescolanza.

È qui è da avvertire che, conservando la colla troppo a lungo, si perdendo la facoltà di reagire

all'iodio, per cui torna meglio preparare la soluzione di amido fresca, quando occorre di adoperarla, e ciò principalmente nella stagione calda.

Per eseguire l'assaggio clorometrico conforme alle prescrizioni di Mohr, si comincia dal prendere 1 gr. del cloruro di calce decolorante da saggiare, e si getta in mortaio di porcellana, a becco che si finga col dito, si macina dapprima con un poco di acqua, e poscia con altra, fino a tanto che paga l'aspetto di un liquido latteo e che non rimangano grumi sensibili alla vista. Si decanta il liquido colle parti più tenue in sospensione, si ripete l'operazione con altr'acqua, e in ultimo si lava il mortaio, raccogliendo ogni cosa in fiasco, in cui si aggiunge una soluzione arsenicosa al decimo, osservando che vi sia in eccedenza, e tenendo conto quale la quantità in cent. c. Affine di assicurarsi che tale eccedenza sia reale, si sperimenterà una gocciola del liquido misto su carta mandata e che fa comparsa la soluzione di iodure di potassio non deve produrvi macchia azzurra nè violacea.

Pongasi che la proporzione del liquido arsenicoso sia stata di 80 centim. cubi, si mescolerà un poco di soluzione di amido, e poi tanto della soluzione normale, al centesimo, d'iodio, finchè appaia l'annerimento. Dalla quantità adoperata della soluzione iodica si argomenterà quanto di acido arsenioso rimane non trasformato dal cloruro di calce; pongasi che ne occorressero 20 centimetri cubi, essi corrisponderanno a 2 cent. c. di soluzione arsenicosa, per cui sottraendoli dagli 80 cent. c. della soluzione arsenicosa già versata, ne rimarranno 78 cent. c., i quali occorsero per la reazione col cloruro di calce. Ma, poichè ciascun centimetro cubo della soluzione arsenicosa corrisponde a 0,003546 di cloro, 1 grammo del cloruro decolorante assaggiato ne conterrà $0^{gr},276788$, che è quanto a dire per 100 parti in peso 27,6788.

Per sicurezza maggiore, in cambio di un solo grammo del cloruro di calce, se ne prendono 3 gr., si macinano e si diluiscono in tanta di acqua da avere 200 cent. c. di liquido, di questo si pigliano 100 c. c. e si assaggia l'assaggio, indi, dividendo in due parti uguali i rimanenti 200 cent. c., si replicano anche gli assaggi, cercando poi la media dei risultati, in caso che si osservasse qualche differenza di cifra tra il primo ed i susseguenti.

Modificazione al processo clorometrico di Gay-Lussac, proposta da Raynaut. — Raynaut propose non ha guari che, volendosi pure attenere al processo di Gay-Lussac, come quello che in ultimo conto è più speditivo e completo, si abbia non pertanto a mutare di contrassegno pel riconoscimento del limite in cui si compie la reazione tra il liquido arsenicoso e la soluzione del cloruro decolorante. Lasciata in disparte la soluzione di endaco, si aggiungeranno al liquido arsenicoso due o tre gocciole di soluzione diluitissima d'iodure di potassio mista con soluzione di amido. Mentre si versa la soluzione del cloruro non appare colorimento, ed appena la rasa; ma in quel punto in cui la reazione si approssima al termine, comincia a palesarsi una lieve tinta azzurra, la quale raggiunge il massimo nell'atto in cui l'acido arsenioso è trasformato quasi per intero. La trasformazione totale si deduce poi dall'istantanea decolorazione per una gocciola o due del cloruro di calce.

Processo clorometrico di Otto col solfato ferroso. — In Germania è piuttosto divulgato il metodo clorometrico di Otto. È fondato sulla reazione tra il cloro attivo e il solfato ferroso, che rimane trasformato in solfato ferrico, giusta l'equazione

$$Cl^2\overset{\prime\prime}{Ca}O^2 + 2S\overset{\prime\prime}{F}eO^4 + 5H^2O^2 = \overset{\prime\prime}{Ca}Cl^2 + [(SO^4)^3.\overset{VI}{Fe}^2] + 2H^2O$$

Si prepara il solfato ferroso a bella posta, sciogliendo ferro puro (bullette o punte di Parigi) nell'acido solforico diluito, e precipitando coll'alcole il solfato prodotto. Si raccoglie il precipitato e si lava coll'alcole, e poi si secca all'aria e si conserva. Affine di avere un solfato ferroso che si mantenga incondotto più a lungo, si può dare la preferenza al doppio solfato ferroso ammonico.

Si prendono gr. 3,9 del solfato ferroso, si sciolgono in 50 c. c. di acqua, e si acidula con qualche gocciola di acido solforico. In altro lato si pesano 5 gr. del cloruro di calce decolorante, si macina con acqua fino ai 50 c. c. di liquido, che si versano in boretta di 100 divisioni, ciascuna delle quali equivalga a $^1/_1$ c. c. La soluzione del cloruro deve essere versata in quella del solfato ferroso, soffermandosi di tratto in tratto, per trarne una gocciola con bacchetta di vetro, e provarla con soluzione di ferricianuro di potasso e prussiato rosso, contenuta in cassula piatta di porcellana. Finchè il coloramento azzurro si continua ad aggiungere il cloruro di calce nel solfato ferroso, dal che si cessa allorquando si vede col prussiato rosso non formarsi colore nè azzurro, nè verde, ma di tinta bruna. Si avverta che fino a tanto che il liquido dà coloramento in azzurro col prussiato, si può versare a 5 divisioni per volta il cloruro di calce nel solfato ferroso. Siccome per gr. 3,9 di solfato ferroso equivalgono a gr. 0,5 di cloro, si ha pel cloro attivo contenuto nei 5 gr. del cloruro decolorante $x = \frac{100 \times 0,5}{m}$, essendo m la cifra che ne rappresenta il volume adoperato.

La reazione tra il solfato ferroso (a cui si aggiunge la soluzione di cloruro) ed il prussiato rosso mani-

fonte il colore azzurro pel solo ferrone non anche trasformato in ferrico: se non che, avvenuta la conversione per intero, tale reazione non si manifesta più, e appare una colorazione bruna, perchè il solfato ferrico così prodotto rosso produce imbrunimento.

Processo clorometrico di Fordos e Gelis, ed applicazione fattane da Wagner. — Fordos e Gelis, considerando quanto male convenga che nelle fabbriche di cloruro di calce e presso i venditori all'ingrosso si abbia del liquido arsenicale e si maneggi di frequente per gli saggi, e riflettendo pure che gli saggi stessi, secondo il metodo di Gay Lussac, non riescono esatti sempre, perchè i cloruri decoloranti, se decomposti in parte, contengono dei clorati, i quali non agiscono sull'acido arsenioso, proposero come liquido di prova una soluzione d'iposolfito di soda, sale che in contatto dei detti cloruri in commisto si converte in solfato di soda. Per 0gr,100 di iposolfito occorrono 0gr,144 di cloro attivo ad ottenere la trasformazione composta, ed è su questo dato che si prepara una soluzione di 2gr,77 dell'iposolfito in un litro d'acqua, e se ne ha un liquido il quale dinotano precisamente un volume di cloro, considerato gazoso e secco, a temperatura e pressione normale.

L'operazione si compie a un dipresso come quella coll'acido arsenioso accolto nell'acido cloridrico, salvo alcune lievi modificazioni. Versati che si abbiano nella bottiglia per l'assaggio 10 c. c. della soluzione iposolfitica si diluirà con altri 90 c. c. di acqua salata, in modo da avere il volume complessivo di 100 c. c., poi si mescolerà un tantino con acido cloridrico e si colorirà con qualche goccetta di soluzione di solfato d'indaco. Sopraffondendovi poscia la soluzione del cloruro decolorante, sorgente come si notò pel metodo di Gay Lussac (vedi p. 626), si avrà il contrassegno che la reazione tra l'iposolfito e il cloro attivo è al termine, allorchè l'azzurro dell'indaco impallidisca e scompaia. Sarà opportuno di fare un assaggio preliminare approssimativo, indi, conosciuta la forza del cloruro decolorante, passare ad un secondo, più esatto, versando in una volta i due terzi circa della soluzione di cloruro nel liquido iposolfitico non peranco acidulato coll'acido cloridrico, indi lasciarlo e compiere l'operazione colla misura il rimanente, a goccia a goccia. Con questo si impedisce che si depongo del solfo libero, come suole quando l'iposolfito fu mescolato coll'acido.

Il Wagner, pure attenendosi al processo di Fordos e Gelis, trovò opportuno di modificarlo, seguendo le norme con cui Mohr aveva modificato quello di Pervut. Conforme alle indicazioni che diede in proposito, si devono prendere 10 gr. del cloruro di calce decolorante da sottoporre all'assaggio, introdurli in campanella di vetro, di parete robuste e graduata, insieme con vetro rotto in pezzetti di 5 a 6 millimetri di lunghezza, aggiungere acqua, e dibattere finchè il cloruro sia perfettamente stemperato. Si deve determinare in precedenza il volume del vetro posto, che potrà essere da 10 a 12 c. c. Composto lo sbattimento, si versa il liquido torbido, insieme coi pezzetti di vetro, entro bottiglia di un litro, aggiungendovi tant'acqua a 17° c. da compire il litro, più i pochi centimetri cubi del volume del vetro posto. Ciò eseguito, si prepara una soluzione d'iodato di potassa, sciogliendone 10 gr. nell'acqua, in modo da avere un decimo di volume, poscia un'altra d'iposolfito di soda, che si fa con 2gr,8 del sale cristallizzato e puro, e tant'acqua da formare un litro. Un centimetro cubo di questa soluzione equivale a 0,0127 d'iodo ed a 0,00355 di cloro.

Si misurano 100 c. c. od anche 50 della soluzione lattiginosa del cloruro di calce, loro si mesce 25 c. c. (nel primo caso, o 12 c. c. nel secondo) della soluzione d'iodato di potassa, e la si aggiunge, sempre agitando, un tantino di acido cloridrico, quanto basti, cioè perchè si manifesti una lieve reazione acida. Formasi un liquido torbido, bruno, che poi si tinge colla soluzione dell'iposolfito fino a scoloramento. L'iodato, oltre l'ufficio che ha di contrassegnare il punto precisa in cui l'azione dell'iposolfito è controbilanciata da quella del cloro attivo, serve anche come intermezzo e modifica in parte i prodotti della reazione. Allorquando si mescono cloruro di calce, iodato di potassa e si mescolano con acido cloridrico, succede che il cloro attivo, agendo sull'iodato, ne spossa l'iodo, e lasciato ne rende libero quanto fu in azione per surrogarlo. La reazione sovraggiunta coll'iposolfito si compie adunque tra questo e l'iodo reso libero, e siccome se ne ingenera del tetrationato di soda, ne deriva che per 2 atomi d'iodo ne occorrono 2 d'iposolfito, come dall'equazione

$$\underset{\text{iposolfito di soda}}{2S^2Na^2O^3} + \underset{\text{iodo}}{I^2} = \underset{\text{tetrationato di soda}}{S^4Na^2O^6} + \underset{\text{iodure di sodio}}{2NaI}$$

Ma 2 atomi d'iodo corrispondono a 2 atomi di cloro attivo, dunque per 2 d'iposolfito, alla trasformazione composta abbisognarono 2 di cloro.

Fu opposto al processo di Wagner il difetto di produrre la reazione non solo cogli iposolfiti, ma pur anco con clorati, di guisa che, avendosi un cloruro di calce decomposto parzialmente a contenente del clorato, si avrebbe un titolo complessivo, dall'uno e dall'altro, e quindi un valore di scolorazione maggiore del vero. Il Wagner dissipò tale sospetto ad accusa, provando con esperienze opportune, che quand'anche il cloruro decolorante contenesse un clorato, purchè si operi a temperatura comune e si mescolisca lentamente coll'acido cloridrico, non si

contro il pericolo che il cloruro intervenga a decomporre l'iodure, e perciò a mutare il titolo reale del cloro attivo.

Altri processi di clorometria. — O poco usati od abbandonati affatto sono i seguenti processi clorometrici.

1° *Processo clorometrico di Everett.* — Fu immaginato da Everett nel 1830, ed è fondato sulla proprietà che hanno i cloruri decolorantì ed ipocloriti di decomporre l'ammoniaca in modo da renderne libera l'azote, purchè si operi a temperatura del bagno maria. Ed invero

$$3Ca^{\cdot\cdot}Cl^{\cdot}O^{\cdot} + 4AzH^{3} = 3CaCl^{2} + 12H^{2}O + 4Az$$

ipoclorito — ammoniaca — cloruro di calcio — acqua — azoto.

Dunque 6 atomi di cloro attivo corrispondono a 4 atomi di azoto libero, e dal volume di questo, in istato libero, misurato in campana graduata, e fatte le debite correzioni per la temperatura ambiente e la pressione barometrica, può sapersi quanto di cloro attivo conteneva il cloruro sottoposto all'assaggio.

2° *Processo clorometrico di Bunsen.* — Si scioglie un dato peso del cloruro decolorante, per esempio 10 grammi, in un litro d'acqua, si sciolgono pure da altra parte 100 gr. d'iodure di potassio in un altro litro di acqua, si fa miscolanza di 50 cent. c. della prima soluzione con 50 cent. c. della seconda, mescolata previamente, e si misura la proporzione dell'iodio reso libero, valendosi di una soluzione nota di acido solforoso o di acido arsenioso.

3° *Processo clorometrico di Ewert e Stroeert.* — Convinti nell'uso del solfato ferroso come in quello di Otto, trovano che determinano la proporzione del sale di protossido di ferro non trasformato in sale di sesquiossido, valendosi di una soluzione titolata di permanganato di potassa.

4° *Processo clorometrico di Wicke e Nellner.* — Si usa l'iposolfito di soda, ma è proposto per dosare il cloro libero ed attivo nella soluzione acquosa di cloro. Si pigliano 50 c. c. della soluzione di cloro, vi si discioglie 0gr.,5 d'iposolfito di soda, si fa digerire il liquido a caldo per qualche ora, e scaldo fino a bollitura aggiungendovi qualche goccia di acido cloridrico, si filtra e si dosa l'acido solforico ingenerato con soluzione titolata di cloruro di bario, si pesa il solfato di baryta prodotto col detto reattivo.

CLORONICEICO ACIDO (*chim. gen.*) — Saint-Evre diede questo nome ad un acido, cristallizzabile in aghetti quadrangolari e microscopici, che ottenne facendo gorgogliare il gas cloro in una soluzione di benzoato di potassa, cui aveva aggiunta della potassa in eccedenza. Piccini dimostrò posteriormente che l'acido cloronicico non è altro che acido clorobenzoico, e Kopp non ottenne pure che acido clorobenzoico dal benzoato di soda acidulo, trattato col cloro. Da ciò il Gerhardt inferì, che la *cloronicemmide* dev'essere identica colla clorobenzammide, il *cloronicene* (liquido volatile derivante dalla distillazione dell'acido cloronicico colla baryta) non essere diverso dalla clorobenzene, la *cloronicenina* (base derivante dal solfuro d'ammonio ed il cloronicene) non differire dalla clorofenilammina.

CLOROPALE (sin. *Unghwarite, Neutronite, Pingite, Gramenite*) (*chim. min.*) — La cloropale e le sue varietà sembrano rappresentare il tipo dei così detti boli (silicati allumino, idratati), nel qual tipo, al sesquiossido di allumina sarebbero prevalentemente sostituite quelle di ferro. Tuttavia in alcune varietà, per esempio nella unghwarite, parte del ferro vi si trova anche allo stato di protossido. Sono sostanze amorfe, più o meno compatte e di varia colorazione.

La *cloropale* è verde pistacchio o giallo-verdastra, con macchie brune, translucida, con frattura concoide, magra al tatto e poco attaccante. È infusibile al cannello, imbrunisce e diviene magnetica. Se in istato di disaggregazione od alterata si fonde sui margini in iscoria nerastra. È ordinariamente commista alle serpentine di Lucian (Moravia), di Passau (Baviera), di Antrosberg (Harz), ecc.

La *unghwarite* è una varietà che si trova ad Unghwar ed a Munkacs in Ungheria.

La *neutronite* è amorfa, di color giallo, molle al tatto, con incontrazza grassa, ed è opaca. Nell'acqua diviene translucida, spingendo bollicine d'aria. È infusibile al cannello, ove annerisce e diviene magnetica. Disciogliendosi, a caldo, negli acidi, lascia deporre silice gelatinosa. Si trova in nodoli e arnioni a Neutron nella Dordogna, nel granito di Autun, ed in stratarelli nelle miniere di ematite nel territorio di Nassau.

La *pingite* giallo-verdastra o verde-oliva, pellucida, con incontrazza grassa, tutto untuoso, molle come sapone fresco, non attaccante, sta parimente con ematite rossa a Rothehütte nell'Harz, in un filone di baryta entro il gneiss a Wolkenstein (Sassonia), e ad Eisenach (Weimar), occupa certe fenditure del basalto.

La *gramenite* finamente, tutta formata di piccole masse lamellari di color verde d'erba, e in venature a struttura fibrosa, morbida al tatto, poco attaccante, si discioglie lentamente negli acidi e deposita particelle silicee. Occupa i vacui di un trappo nel Sachsengebirge.

I *Analisi della cloropale compatta di Sternberg*, per Hilter. II. *An. dell'unghwarite*, per Hauer. III. *An. della neutronite*, per Berthier. IV. *An. della pingite*, per Kurat. V. *An. della gramenite*, per Bergmann.

	I.	II.	III.	IV	V.
Silice	71,6	57,70	44,0	30,90	38,30
Sesquiossido di ferro	16,3	23,06	29,0	29,50	25,46
Protossido di ferro	—		—	6,10	2,80
Allumina	2,1	—	3,6	1,80	6,87
Magnesia	1,5	—	2,1	0,45	0,75
Acqua	8,3	16,78	18,7	25,10	23,36
Creta	—	1,77	1,2	—	0,56
Ossido di manganese	—	—	—	0,15	0,67
Potassa	—	—	—	—	1,14
	99,8	100,17	98,6	100,00	100,00

CLOROPICRINA, $CCl^3(AzO^2)$ (*Cloruro di nitromatile perclorato*) (*chim. gen.*). — Fu scoperta da Stenhouse, e si ottiene dall'azione dell'ipoclorito di calce sui derivati nitrici di molti corpi, quali il creosoto, l'indaco, la salicina, la cumarina, il benzoino, le resine, il galbano, l'assafetida, la gomma ammoniaca, l'aloe, l'estratto di campeche, ecc., ovvero dall'acido picrico trattato coll'acido cloridrico ed il clorato di potassa (si aggiunge in questo caso anche del cloruro), da una corrente di gas cloro e dall'ipoclorito di calce nel fulminato di mercurio stemperato nell'acqua, dalla resina dammara e dalla resina clorata che deriva dall'acido nitrico e dal cloro, trattate coll'acido nitrico e il cloruro di calce.

Per prepararla si distilla l'acido picrico e l'acido crisammico coll'acqua e l'ipoclorito di calce (cloruro di calce), ovvero si fa agire il cloro sciolto nell'acqua, o l'acqua regia, od una mescolanza di clorato di potassa e di acido cloridrico sull'acido picrico indiretto.

Hoffmann fornì le indicazioni seguenti per non rimanere nell'operazione. Si stemperano 45 chilogr. di cloruro di calce nell'acqua fredda, e si versa la poltiglia in ampio alambicco di vetro, immerso nell'acqua fredda, indi si aggiunge una soluzione acquosa di 4 chilogr. e ½ di acido picrico. Succede reazione violenta, e la cloropicrina che se ne sprigiona distilla per la maggior parte. Si compie la reazione scaldando nel bagno maria. Si ritrae di prodotto 11,4 per 100 dell'acido picrico adoperato.

La cloropicrina è un liquido oleoso incoloro, trasparente, rifrangentissimo, dotato di densità di 1,6657. Il suo vapore irrita gli occhi e le membrane mucose, come fanno il cloruro di cianogeno e l'essenza di senape, ma con effetto meno durevole, se molto rarefatto, dà il senso di odore aromatico speciale, senza produrre irritazione. Bolle a 120° (a 112° secondo l'Hoffmann), e sostiene una temperatura di 150° senza che sia alterata, scaldandone più forte il vapore, scoppia con grande violenza.

È neutra ai reattivi colorati, si scioglie debolmente nell'acqua, e più largamente nell'alcole e nell'etere. Trattata cogli acidi cloridrico, nitrico e solforico, non è intaccata, neppure per via di ebollizione. Neppure è intaccata dalle soluzioni alcaline acquose e ciò anche dopo un lungo contatto, ma è decomposta dalle alcoliche con formazione di cloruro e nitrato del metallo alcalino. Scaldata la cloropicrina lievemente con un pezzettino di potassio, si decompone con iscoppio violento, trattata coll'ammoniaca acquosa non reagisce, coll'ammoniaca alcaline o col gas ammoniacale produce cloruro e nitrato di ammonio. Mista coll'etato di sodio fornisce l'etere ortocarbonico $C(C^4H^5O^2)^4$.

Bromopicrina. — Corrisponde per la composizione alla cloropicrina, onde la sua formola è $CBr^3(AzO^2)$. Stenhouse l'ottenne dalla distillazione dell'acido picrico coll'ipobromito di calce (latte di calce con bromo) e purificò lavandola col carbonato di soda, agitandola col mercurio, e disgregandola, senza distillarla, col cloruro di calce.

È un liquido scolorito, più pesante dell'acqua, dall'odore acre che è proprio della cloropicrina. Non si scioglie nell'acqua, ma si scioglie facilmente nell'alcole e nell'etere. Può essere scaldata fino a bollitura (circa a 100°) senza che si scomponga, ma, raggiunta la bollitura, si scompone con sviluppamento di vapori rossi, quand'anche si agisca in atmosfera di acido carbonico. A calore poi forte scoppia con breve rumore. La soluzione alcoliche è precipitata a poco a poco dal nitrato d'argento, a freddo, immediatamente a caldo.

CLOROXETONE, C^4Cl^3O (*chim. gen.*). — Composto che fu ottenuto da Malaguti facendo agire il monocloruro di potassio sull'etere perclorico.

$$\underbrace{C^4Cl^{10}O}_{\text{etere perclorico}} + 2K^2S = 4KCl + S^2 + \underbrace{C^4Cl^3O}_{\text{clorossitone.}}$$

Per prepararlo si scaldano 50 g. di monocloruro di potassio con 15 g. di etere perclorico e 200 g. di alcole di 95 centesimali. Si deposita cloruro di potassio, il liquido si fa di un giallo d'oro, e si termina

di un giorno si formano cristalli di sale sul cloruro di potassio già deposto. Decantata la parte liquida, le si aggiunge dell'acqua, d'onde colla quiete ed alla lunga la cloroxitone si separa col apparenza di un olio contenente eziandio dell'etere perclorico, per cui si deve nuovamente sottoporre all'azione del monosolfuro di potassio e dell'alcale, ma non adoperandone che la metà delle dosi già mentovate. In ultimo si purifica facendola bollire colla potassa e poi coll'acido nitrico, indi lavandola coll'acqua e distillandola.

Liquido di consistenza oleosa, limpido, incolore, di odore gradevole, simile a quello dei fiori d'olmaria e di sapore saccherino. La sua densità, a 21°, è di 1,654. Bolle a 210° lasciando un tenue residuo nero. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcole, nell'etere. Non soffre alterazione stando all'aria. Gli alcali e l'acido nitrico non l'intaccano a temperatura ordinaria, ma è distrutto a caldo dall'acido nitrico della densità di 1,5. Tenuto in atmosfera di cloro ed alla luce solare, rigenera dell'etere perclorico, nel vapore di bromo ed egualmente esposto alla luce, dà nascimento ad etere perclorobromato $C^4Cl^8Br^2O$.

Trattato col cloro e l'acqua si divide in acido cloridrico ed acido triclorossalico

$$C^4Cl^8O + Cl^2 + 3H^2O = 4HCl + 2(C^2HCl^3O^4)$$

CLORURI (chim. gen.). — Composti del cloro con un radicale metallico, metalloidico od organico, nei quali esso funge le qualità di elemento elettronegativo. Di tali cloruri, quelli di cui importa che specialmente si tratti, appartengono piuttosto alla chimica inorganica, che all'organica, e sono i *cloruri di metalloidi*, ed i *cloruri metallici*.

Cloruri metallici. — Il cloro si rincontra associato ai metalli in uno e più atomi, conforme alle attitudini atomiche del radicale metallico a cui è combinato, incominciando dai cloruri contenenti 1 atomo di cloro, si procede via via verso quelli che racchiudono 2, 3, 4, 5 e 6 atomi.

I *metalli monoatomici*, ai quali sta a capo l'idrogeno, si uniscono atomo per atomo col cloro, di guisa che partendo dal *cloruro d'idrogeno, acido cloridrico* HCl, si passa ai cloruri alcalini, poi a quello di argento, comprendendo anche il cloruro d'ammonio ClH^4Az, nel quale l'ammonio H^4Az si considera come metallo composto. Questi cloruri, fatta eccezione rispetto a quello d'argento, sono solubili nell'acqua, alquanto nell'alcole, cristallizzabili, di sapore salato e incoloro. Il cloruro d'argento è insolubile affatto, meno che nell'ammoniaca ed in certi altri cloruri, quando cioè forma con essi dei cloruri doppii. Sono stabili, volatili a temperatura più o meno elevata, non decomponibili dal vapore d'acqua a rovente.

I *metalli diatomici*, quelli cioè delle terre alcaline, Ba, Sr, Ca; i metalli della serie magnesiaca, Mg, Zn, Cd, altri, come il Pb, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Hg, Cr, ricevono due atomi di cloro per formare de' composti saturi, così hanno i cloruri di bario, *ferro*, *nicelo*, *rame*, ecc. $BaCl^2$, $FeCl^2$, $NiCl^2$, $CuCl^2$. Sono solubili, cristallizzabili, taluno deliquescente, volatili senza scomposizione, a temperatura più o meno gagliarda, perchè anidri. Se ne conosce tre di essi che possono combinarsi coll'acqua e formare composti cristallizzabili, da cui difficilmente si può staccare l'acqua senza che parzialmente non siano alterati. Scaldati a dirigendovi una corrente di vapor di acqua, si convertono in oxicloruri ed in ossidi totalmente, con sviluppo contemporaneo di acido cloridrico.

Si hanno pure cloruri diatomici dai metalli specialmente tetratomici, come dallo *stagno*, *platino*, *palladio* (tetratomici), ecc., ma sono composti non saturi. Tali cloruri hanno per lo più una stabilità maggiore, specialmente al calore, che non un dei cloruri saturi dello stesso radicale.

Altri cloruri diatomici derivano da quelli di certi metalli diatomici, ma che in doppio atomo rappresentano quasi un nuovo radicale, come *rame* e *mercurio*, i quali, secondo che è noto, in stato di Cu^2, Hg^2 si comportano a guisa di un radicale semplice colla funzione della diatomicità. Tali cloruri, più o meno stabili al calore, tendono tuttavia a scindersi in metallo libero e bicloruro superiore, onde da

$\overset{\cdot\cdot}{Cu}^2Cl^2$ si ha Cu e $\overset{\cdot\cdot}{Cu}Cl^2$; da $\overset{\cdot\cdot}{Hg}^2Cl^2$ si ha Hg, $\overset{\cdot\cdot}{Hg}Cl^2$. Sono insolubili nell'acqua, e cogli agenti chimici tendono, in generale, a soggiacere a quel genere di sdoppiamento a cui sottostanno per l'opera del calore.

Da *metalli triatomici* avendosi l'oro soltanto, non altro si può dire che il cloruro saturo è solubile, e facilmente decomponibile dal calore ne' due componenti. L'oro può eziandio dare nascimento ad un cloruro non saturo, che è monoatomico, più stabile del precedente, poichè a 150° il triatomico si trasforma in esso, il quale poi non si scompone che a 200°.

I *metalli tetratomici* tendono a formare cloruri non saturi, con due atomi di cloro, come dicemmo di sopra, ma pur sono in ingenerale de' saturi, quali sono i percloruri di *stagno*, di *platino*, di *palladio*, $SnCl^4$, $PtCl^4$, $PdCl^4$. Altri metalli, comunemente diatomici, ma capaci di esplicare la tetratomicità, come il *piombo* e il *manganese*, possono eziandio formare un cloruro saturo, quale $PbCl^4$ e $MnCl^4$. Circa a tali composti è da ricordare, che per lo più si dimostrano proclivi a perdere la metà del cloro, riducendosi in bicloruri, anzi taluno di essi si appalesa sì poco stabile, che si scompone spontaneo in breve

tempo, come $PtCl^4$ e $MoCl^4$, i quali non godono che di una esistenza effimera. I cloruri tetratomici non resistono al calore, tranne che quello di stagno, gli altri sono sdoppiati in cloro e cloruro minore, il quale poi secondo la natura del metallo può essere risolto posteriormente nei componenti elementari.

I tetracloruri di stagno e di titanio sono liquidi a temperatura ordinaria.

Dai *metalli pentatomici* (estimo il bismuto e l'antimonio, sebbene i chimici sogliano annoverarli fra i metalloidi) si possono conseguire cloruri saturi, come il *percloruro d'antimonio*, $SbCl^5$, e cloruri non saturi, quali i *tricloruri di antimonio* e di bismuto $SbCl^3$, $BiCl^3$, in generale di mostrano stabilità sufficiente al calore, sono volatili, solubili, decomponibili (i tricloruri) dall'acqua in oscicloruri ed acido cloridrico, ed i quinticloruri nei corrispondenti acidi ed in acido cloridrico. Il quinticloruro d'antimonio è liquido a temperatura ordinaria.

Certi tetracloruri e pentacloruri sono fumiganti ad esempio, il percloruro di stagno, il percloruro d'antimonio e il percloruro di titanio. Ciò proviene dalla loro volatilità anche a temperatura ordinaria, per cui, spandendosi nell'aria, reagiscono coll'umidità atmosferica e danno cascamento ad acido cloridrico ed ossido metallico, il quale precipita in pulviscolo fumoso, dal vapore di acido cloridrico che si forma, avviene che il loro fumo è irritante.

Dai *metalli esatomici*, considerando tali i gruppi

$$\overset{\text{IV}}{\text{Fe}}, \overset{\text{VI}}{\text{Cr}}, \overset{\text{VI}}{\text{Al}}, \text{ecc.},$$

danno cloruri saturi, della formula generale $\overset{\text{VI}}{\text{Me}}Cl^6$, i quali sono facilmente solubili nell'acqua ed anche nell'alcole, decomponibili parzialmente o totalmente quando dopo l'idratazione si pongono a concentrare, sviluppando vapore d'acido cloridrico e residuo di ossido o di un oscicloruro. Col vapor d'acqua ed a rovente possono essere interamente decomposti e ridotti in ossidi. Taluno di questi cloruri non è conosciuto che in istato d'idratazione: sono quelli di *cromo* e di *manganese*.

Cloruri metallici di radicale basico e di radicale acido. Clorosali. — I cloruri metallici posseggono attitudine a combinarsi fra di loro e co' cloruri dei metalloidi in varie proporzioni, formando quei composti che furono chiamati *cloruri doppi*, *clorosali*, nella supposizione che uno di essi (quello del metallo più positivo elettricamente) si fungesse la funzione di base, e l'altro quella di acido, onde anche furono detti *clorobasi* ed *clorosacidi*. Nel concetto presente sarebbero denominazioni non accettabili.

I cloruri dei radicali alcalini e terroso-alcalini si uniscono volontieri ai cloruri bitomici, tetratomici ed esatomici, e lo stesso cloruro d'idrogeno ed acido cloridrico si mostra inclinevole a taluna di tali combinazioni, come, per esempio, nel bicloruro di mercurio e col tricloruro d'oro, rispetto ai quali farebbe l'ufficio di clorobase.

I cloruri possono anche combinarsi cogli ossidi, solfuri, bromuri, iodori, ed ingenerare gli *ossicloruri*, *solfocloruri*, *clorobromuri*, ecc., composti nei quali le funzioni saturatrici rispetto al radicale metallico sono rimpiazzate dal cloro in parte, ed in parte dall'ossigeno, zolfo, ecc., tanto da rendersene il totale di azione eguaglia che era esercitata dal cloro solo nel cloruro integrale.

Modi di preparazione dei cloruri metallici. — A preparare i cloruri si pone in opera o l'uno o l'altro dei processi che verremo descrivendo.

1° Si conduce il gas cloro sul metallo, a questa maniera è preferita per l'ottenimento dei cloruri acidi, ad esempio il percloruro di antimonio ed il bicloruro di rame si preparano col cloro ed il metallo, in altri casi si fa agire il cloro nascente sul metallo libero, come nella preparazione dei cloruri di oro e di platino, per cui si usa quale sorgente di cloro il misto di acido nitrico e di acido cloridrico. In altri ancora, è sul metallo nascente, cioè in atto di nascere di combinazione, che si conduce il gas cloro, pel cloruro di titanio si adopera un misto di carbone e di anidride titanica, ad alta temperatura, su cui interviene una corrente di cloro. Il carbonio dimanda il metallo e questo incontrandosi nel cloro, gli si combina e ingenera il cloruro. Col mezzo ora accennato si ottengono anche i cloruri acidi di alluminio e di cromo.

2° Il cloro contatto su certi ossidi metallici, a temperatura convenienti, ne sposta l'ossigeno, e forma il cloruro. È una reazione che può effettuarsi anche a temperatura ordinaria, come tra il cloro e l'ossido di argento, ma per lo più occorre il calore rovente, come per gli ossidi alcalini e terroso-alcalini. Gli idrati e carbonati di questi metalli sciolti o sospesi in acqua bollente, reagiscono col cloro in modo da ingenerare cloruro e clorato metallico.

3° Per vari metalli si fa uso dell'acido cloridrico sul metallo direttamente, come sullo zinco, ferro, nicchelo, cobalto, stagno: in questo caso l'idrogeno è sciolto dalla combinazione col cloro, e il metallo gli si sostituisce in equivalenza chimica, producendo il cloruro. Il rame può essere cuocendo clorurato dall'acido cloridrico, purchè si operi a temperatura della ebollizione. Nè il mercurio, nè l'oro, nè il palladio e il platino e l'argento sono intaccati dall'acido cloridrico.

4° Talvolta si pongono a reagire un cloruro metallico con un altro metallo, e succede sostituzione, distillando lo stagno col bicloruro di mercurio, si forma protocloruro di stagno, e si svolge mercurio libero.

5° Anche dai solfuri, coll'acido cloridrico, o col cloro, a temperatura convenienti, si possono ottenere

i cloruri corrispondenti. I solfuri di quei metalli che reagiscono a freddo coll'acido cloridrico danno pure reazione a freddo col detto acido, svolgendo idrogeno solforato. Tra il cloro ed un solfuro, a temperatura elevata, si forma cloruro metallico e cloruro di solfo.

6° L'ossido, l'idrato od il carbonato del metallo, trattati coll'acido cloridrico, formanno il cloruro corrispondente, con separazione d'acqua, e dell'anidride carbonica quando si opera sopra un carbonato. I perossidi coll'acido cloridrico danno nascimento ad un cloruro inferiore ed a cloro libero, con formazione di acqua. I perossidi di piombo e manganese rigenerano protocloruro, cloro ed acqua

$$PbO^2 + 4ClH = 2H^2O + PbCl^2 + Cl^2.$$

7° Per quei cloruri i quali sono poco solubili nell'acqua, si può eseguire la preparazione procedendo per via di doppia decomposizione. Ciò si fa pei cloruri di piombo, di argento e di mercurioso.

Decomposizioni dei cloruri metallici. — Sebbene abbiasi già accennato più addietro a taluna delle decomposizioni a cui soggiacciono i cloruri metallici, nondimeno qui ripiglieremo l'argomento in modo speciale, per dirne particolareggiatamente.

Al *calore* molti cloruri passano in vapore senza che si scompongano, ma a temperatura più elevata perdono parte del cloro. Altri, che sono fissi si scompongono interamente per opera del calore, come quelli di oro e di platina. Certi cloruri soggiacciono solo a scomposizione per tempi quanti là; tale è il protocloruro di mercurio, che si risolve in bicloruro e metallo.

Alcuni cloruri, che resistono indecomposti al calore in recipienti chiusi, soggiacciono ad alterazione qualora siano calcinati in contatto dell'aria, con formazione di ossido metallico e svolgimento di ossigeno. Se concorre l'umidità ossia il vapore acqueo dell'atmosfera, si svolge acido cloridrico, mentre il metallo del cloruro si ossida. Da ciò deriva che i cloruri di magnesio e di calcio, scaldati fortemente all'aria, rengiscono alcalinamente, quando si sciolgono, dopo la calcinazione.

La *luce* opera scomponendo i cloruri dei metalli nobili, come argento, oro, platino e palladio, ed anche mercurio. Il cloruro di argento passa rapidamente al bruno, gli altri soggiacciono ad alterazione, ma con più lentezza, e piuttosto alla luce diretta che alla diffusa. Il protocloruro di mercurio, per esempio, alla luce solare diventa grigio, per separazione di mercurio metallico.

L'*idrogeno*, a temperatura del calore rosso, scompone i cloruri metallici, fatta eccezione di quelli dei metalli alcalini e terroso-alcalini, con formazione di acido cloridrico ed ignudamento del metallo. Quando è nascente, come dalla reazione tra lo zinco e l'acido solforico diluito, può manifestare il suo potere riduttivo, come opera, ad esempio, sul cloruro d'argento, da cui rende libero l'argento.

Quei cloruri metallici che resistono da soli al calore, reagiscono pure all'azione riduttrice del *carbone*, sebbene ad alta temperatura; ma se intervenga il *vapore acqueo*, tosto la loro decomposizione succede, con formazione di acido cloridrico e di ossido di carbonio. Per esempio:

$$2AgCl + H^2O + C = Ag^2 + 2HCl + CO.$$

È una reazione la quale probabilmente trae l'origine da ciò che il carbone rovente col vapore d'acqua si scindono in idrogeno con un poco d'idrogeno protocarbonato, in ossido di carbonio ed in acido carbonico. La riduzione del cloruro sarebbe operata dall'idrogeno ed anche dall'idrogeno protocarbonato.

Il *solfo* non decompone i cloruri metallici; il *fosforo* ne decompone diversi.

L'*anidride borica* e l'*anidride silicica* non hanno azione su quei cloruri che già resistono al calore; se il vapore di acqua interviene, svolgesi acido cloridrico, e si forma od un borato od un silicato metallico.

L'*anidride solforica* in vapore scompone certi cloruri metallici, ingenerando solfato metallico ed un misto in volumi uguali di cloro e di anidride solforosa

$$2NaCl + 2SO^3 = SNa^2O^4 + SO^2 + Cl^2$$

Gli *acidi solforico, fosforico, borico* ed *arsenico* scompongono molti cloruri, sia a temperatura ordinaria, sia coll'aiuto del calore, e ne svolgono acido cloridrico,

$$2NaCl + SH^2O^4 = SNa^2O^4 + 2ClH.$$

Tutti i cloruri metallici, scaldati col *perossido di piombo* e con quello di *manganese* e l'*acido solforico*, sprigionano il cloro con formazione di acqua e di solfati.

Distillandoli con *acido solforico* e *cromato di potassa*, forniscono un vapore rosso di acido clorocromico, il quale, condotto ad estinguersi nell'ammoniaca, la colora di giallo, per la formazione di cromato di ammoniaca.

Trattandoli coll'acqua, il più di essi si scioglie senza decomposizione; altri si sciolgono pure indecomposti quando l'acqua è in iscarsa misura, ma facendola abbondare, si sdoppiano in ossicloruro ed in acido cloridrico. Tali sono i cloruri di bismuto e di antimonio.

I cloruri solubili sono precipitati dal *nitrato d'argento* in bianco, che imbrunisce alla luce, che si scioglie nell'ammoniaca, ma non si scioglie nell'acido nitrico; dal *nitrato mercuroso* in bianco, che non muta alla luce ma annerisce coll'ammoniaca; dai sali di piombo in polvere bianca e cristallina, che non im-

bruna alla luce nè annerisce coll'ammoniaca, e si discioglie in molt'acqua.

CLORURI SCOLORANTI (*chim. gen.*). — Si dà questo nome ai così detti *cloruri di ossidi* dei vecchi chimici, ossia a quella mescolanza d'ipoclorito e di cloruro che si forma quando si fa agire del cloro sopra un ossido alcalino o terroso-alcalino, come sono la potassa, la soda e la calce.

Servono in modo principale per l'imbianchimento, e la loro fabbricazione si connetta con quella della soda artificiale, perchè dà maniera di giovarsi dell'acido cloridrico, resultante in grande copia, per ottenere il cloro libero, facendolo reagire sul perossido di manganese.

Fra i cloruri scoloranti il più usitato è quello di calce, chiamato anche ipoclorito di calce, la cui costituzione chimica fu primieramente studiata da Balard in conseguenza delle sue indagini sulla genesi dell'acido ipocloroso. Diverse opinioni furono proposte per ispiegarne la formazione. Martens lo considerò siccome composto di cloro e di ossido di calce (CaO,Cl^2); Millon, come corrispondente all'ossido di calcio, in cui metà dell'ossigeno fosse surrogato dal cloro ($CaO\,{}^{O}_{Cl}$); altri supposero che contenesse acqua ossigenata ($CaCl^2,H^2O^2$). Ma in conseguenza dei fatti raccolti dal Balard fu ammesso comunemente, che tra il cloro e l'ossido di calcio succeda quello che avviene tra l'acqua e il cloro quando si tenga la soluzione acquosa di cloro alla luce diretta; donde s'ingenera del cloruro e dell'ipoclorite d'idrogeno (acidi *cloridrico* ed *ipoclorico*), conforme all'equazione:

$$H^2O + Cl^2 = HCl + ClHO.$$

Similmente tra calce od ossido di calcio e cloro sarebbe avvenuta la reazione:

$$2\overset{\prime\prime}{Ca}O + Cl^4 = \overset{\prime\prime}{Ca}Cl^2 + (ClO)^2\overset{\prime\prime}{Ca}.$$

In questo caso l'azione dell'acido carbonico sul cloruro decolorante di calce, per cui si svolge cloro attivo, avrebbe corrisposto all'equazione:

$$\underbrace{\overset{\prime\prime}{Ca}Cl^2+(ClO)^2\overset{\prime\prime}{Ca}}_{\text{cloruro decolorante di calce.}}+CO^2=\overset{\prime\prime}{Ca}Cl^2+C\overset{\prime\prime}{Ca}O^3+Cl^2O;$$

$$CO^2 + Cl^2O + \overset{\prime\prime}{Ca}Cl^2 = C\overset{\prime\prime}{Ca}O^3 + Cl^4.$$

Se non che la costituzione del cloruro decolorante di calce dev'essere intesa alquanto diversamente da ciò che fino ad ora esponemmo, conforme alle indagini di Kolb, di Riche e di Scheurer-Kestner, de' quali il primo trovò che nelle molecole del cloruro decolorante di calce sussiste dell'idrogeno come parte integrante, e che però la costituzione di esso è differente da quanto si era supposto, dopo le ricerche del Balard.

Kolb, avendo saturato di cloro secco dell'idrato di calce puro e secco, mantenendo gl'ingredienti a temperatura ordinaria, ne ottenne un prodotto il quale sottopose all'analisi nel modo seguente. Da prima dosò il cloro attivo col metodo cloronetrico; poscia, sopra una seconda porzione, dosò tutto il cloro in istato di cloruro d'argento, avendo fatto ridurre l'ipoclorito in cloruro coll'azione dell'ammoniaca a caldo

$$(3Cl^2\overset{\prime\prime}{Ca}O^2 + 4AzH^3 = 3CaCl^2 + 6H^2O + 4Az);$$

in ultimo determinò il cloro che vi si potesse riscontrare in condizione di clorato, pigliando una terza porzione del prodotto, riducendo ivi pure l'ipoclorito in cloruro coll'azione suddetta dell'ammoniaca, e trasformando il clorato (che rimane indecomposto dall'ammoniaca) coll'azione dello zinco e dell'acido solforico da tre pesi del cloro risultanti dalle tre determinazioni, osservandone le differenze, dedusse quanto il cloruro di calce esaminato contenesse di cloruro di calcio, d'ipoclorito e di clorato di calce. I dati che gli risultarono dall'analisi totale furono:

Cloro attivo	38,5
Cloro inattivo	0,2
Calce	45,6
Acqua	14,7
Perdita e clorato (tracce)	0,8

Numeri i quali corrispondono alla formola

$$(\overset{\prime\prime}{Ca}H^2O^2)^2,Cl^4$$

ossia

$$Cl^4 + 3\overset{\prime\prime}{Ca}H^2O^2 = 2Cl^2\overset{\prime\prime}{Ca}H^2O^2 + \overset{\prime\prime}{Ca}H^2O^4.$$

Questo cloruro decolorante segnava 125° col cloronetro, mentre i cloruri solidi commerciali, quelli di qualità migliore, non danno oltre i 115 al 118°, poichè contengono un poco di acqua in eccedenza, come pure un poco di calce libera, la quale non è inutile del tutto, poichè trasfonde maggiore stabilità al cloruro decolorante, come fanno eziandio altre sostanze inattive, per esempio, il solfato ed il carbonato di calce. Conservandolo a bassa temperatura non si altera, neppure in atmosfera di cloro.

Allorquando si stempera nell'acqua il cloruro scolorante secco, esso si sdoppia integralmente, a norma dell'equazione

$$3CaH^2O^2,Cl^4 + aq. = CaH^2O^2 + \overset{\prime\prime}{Ca}H^2O^4,Cl^4;$$

cioè, scrivendo altrimenti l'ultimo termine

$$Ca^2H^4O^4,Cl^4 = \underbrace{CaCl^2}_{\text{cloruro di calcio}} + \underbrace{Cl^2CaO^2}_{\text{ipoclorito di calce.}}$$

modo appariscono che il cloruro scolorante secco non possiede la costituzione del liquido a discalta, come anche si rende palese dalle differenze di caratteri tra l'uno e l'altro. E di fatto

1° Il cloruro secco non patisce alterazione da una eccedenza di cloro, mentre il liquido si decompone e diventa acidissimo, poichè saturandone di cloro gassoso la soluzione, espellendo con una corrente di anidride carbonica il cloro rimasto embarazzante, si trova che la preparazione del cloro attivo divenne doppia; distillandola in allora, se ne raccoglie dell'acido ipocloroso puro, e nel residuo della storta non si riscontra che cloruro di calcio. La reazione è manifesta dall'equazione seguente

$$\underbrace{CaCl^2 + Cl^2CaO^2}_{\text{cloruro scolorante}} + Cl^2 + 2H^2O = \underbrace{2CaCl^2 + 4ClHO}_{\text{ac. ipocloroso.}}$$

2° Allorquando si scalda il cloruro scolorante secco (tra 80 e 90° se ricco di cloro attivo, e fra 35 e 40° se povero), esso si converte in clorato e idrato di calcio, divenendo pastoso per separazione di acqua

$$3(2CaH^2O^2 + Cl^2) = 5CaCl^2 + (ClO^3)^2Ca + 3CaH^2O^2 + 6H^2O.$$

Il cloruro scolorante liquido si altera pure dall'opera del calore, ma assai meno, e solo a temperatura dell'ebollizione quando è concentrato, convertendosi in clorato e svolgendo ossigeno e cloro.

3° Il cloruro scolorante secco, esposto alla luce diretta, soffre un'alterazione uguale a quella che patisce dal calore, quantunque con minore effetto, il liquido, pure alla luce, si converte parzialmente in clorito.

4° Quando si fa agire l'acido carbonico sul cloruro liquido succede sviluppo di acido ipocloroso e precipitazione di carbonato di calce, effetto che si ottiene similmente dal cloruro solido del commercio, più o meno impregnato di umidità, ma qualora si operi sul cloruro scolorante secco, preparato secondo il metodo di Kolb, tutto il cloro si svolge in istato di gas libero, e si forma carbonato di calce, d'onde si desume che il detto cloruro secco non contiene dell'acido ipocloroso. L'acido cloridrico col cloruro secco fa sviluppare costantemente del cloro libero, l'acido solforico, ora dell'acido ipocloroso, ora del cloro, secondo che sia più o meno diluito, l'acido nitrico forma una specie di acqua regia, gli acidi solforoso, iponitrico e tutti gli altri acidi ossidabili se sprigionano dal cloro.

Riche verificò che tanto il cloruro decolorante in soluzione, quanto l'ipoclorito formato coll'acido ipocloroso e la calce, per l'esposizione alla luce solare, svolgono ossigeno, con formazione di clorato e di clorito. F. Rose, sotto la direzione di Fresenius, avendo studiato l'azione dell'acqua sul cloruro scolorante secco, trovò che da principio scioglie del cloruro di calcio, e che l'ipoclorito non si discioglie compiutamente che nel terzo trattamento coll'acqua. Fresenius crede che il cloruro secco risulti da una mescolanza di una molecola di $(ClO)^2Ca$ (ipoclorito), una molecola del composto $CaCl^2,2CaO$ (oxicloruro), più due molecole di acqua.

Bebierre, in ultimo, in certe sue considerazioni sulla costituzione e il modo di comportarsi del cloruro di calce, confermò le conclusioni di Kolb, ed ammise che risulti dalla combinazione diretta dell'idrato di calcio col cloro.

CLORURO DI SODIO (ROCCIE A BASE DI) (*chim. min.*) — Sono il *salgemma* (*vedi*) e l'*argille saliferaque* (*vedi*), che riuniti formano la 14ª famiglia di Cordier, il salgemma forma la 79ª famiglia di Cotta, *Minerali considerati come roccie*. Cosmand forma del salgemma la 5ª specie delle roccie depositate per via chimica.

CLOTALLITE (*chim. min.*). — Si suole associare alla descrizione delle varietà di sealcime quella del minerale detto clotallite, di cui Thomson ha data la seguente analisi

SiO^3	51,27
Al^2O^3	23,56
Fe^2O^3	7,31
Na^2O	5,13
MgO	1,23
H^2O	10,55
	99,05

I suoi cristalli, imperfetti, sembrano prismi rettangolari diritti, aggregati in masse a superficie rugosa. È di color rosso di carne, appena traslucida se in lamiette tenuissime. Durezza = 3,5, peso specifico = 2,16. Si trova in noduli nell'amigdaloide di Dumbarton in Iscozia.

COAGULAZIONE, COAGULO (*chim. gen.*) — Allorquando certe sostanze liquide, esposte all'azione del calore, passano allo stato solido, formando o un tutto amorfo e sodo, o depositando grumi che si vanno separando dalla parte liquida, si dice che si *coagulano*, e l'atto del loro rappigliarsi si chiama *coagulazione*, e la materia sodo in cui si convertirono dicesi *coagulo*. Questi vocaboli sono particolarmente usati allorchè si tratta di soluzioni di albumina e di altri principii congeneri, ma si vanno pure talvolta adoperando anche per sostanze inorganiche, in quei casi cioè in cui il rassodamento del liquido o la pastura della sostanza che diviene solida prende le apparenze estrinseche di un coagulo albuminoso.

Il calore non è il solo agente produttore di coagulazione sui corpi coagulabili, poichè gli acidi, certi

sali, in ispecie i metallici, fanno il somigliante, con questa differenza tuttavolta, che nella coagulazione operata dal calore si crede che la sostanza albuminoide non faccia che passare da uno stato isomerico ad altro; mentre quando interviene un acido od un sale metallico si ammette che il precipitare succeda perchè l'acido satura l'alcali che la teneva disciolta e poi si combina con essa in un prodotto insolubile, e perchè il sale metallico ch'o induce una doppia decomposizione tra l'albuminato alcalino in soluzione ed i proprii componenti e si unisce in combinazione insolubile coll'albuminoide e lo precipita dal solvente.

Comunque sia, i detti vocaboli *coagulazione*, *coagulo*, *coagulare* hanno pertanto un significato di uso che scientifico, poichè non corrispondono ad un fatto peculiare di chimica reazione, diverso talmente da quelli delle reazioni comuni, da meritare una denominazione specifica e propria.

COALTAR (*farm.*). — Nome dato in Inghilterra al bitume di carbon fossile, quello cioè che si ottiene allorchè si distilla il litantrace per estrarre il gas illuminante.

Fin dal 1855 Chaumette si era avveduto della qualità disinfettante che possiede il bitume di litantrace, e Guibourt nel 1833 ne fece nota speciale. Fu solo dal 1858 che se ne divulgò l'applicazione al detto scopo, mediante le osservazioni di Demaux e Corne, i quali per primi raccomandarono di associarlo col gesso, polverizzato finamente, per usarlo nella cura delle piaghe purulenti e che lo potrebbero divenire.

Si prepara la mescolanza di coaltar e di gesso, pigliando da 1 a 3 p. del primo e macinandolo con 100 p. del secondo, e poi si stempera con olio di oliva per averne una specie di sciroppo, che si pone in vase e vi si tiene, dacchè si conserva a lungo senza soffrire alterazione. È di colore bruno cupo e di odore bituminoso. Da prima fu usato il gesso fino macinato, poi un misto di 2 p. 10 vol. di gesso idratato ed 1 p. di gesso cotto ed anidro.

L'uso congiunto temporaneamente insieme le particelle della polvere senza togliere al bitume le qualità disinfettanti, di modo che, di mano in mano che l'olio si sperde, la polvere assorbe il pus uscente dalla piaga venuta in suppurazione.

Velpeau, che ebbe a sperimentare questa forma di medicamento, ne scrisse quanto segue:

« La mescolanza di coaltar e di gesso disinfetta le materie animali in via di putrefazione.

« Assorbe gli umori delle piaghe, ulceri e tessuti cancrenosi, e ne toglie il puzzo disgustosissimo che ne esala.

« È pertanto favorevole che nocive alla guarigione delle stesse piaghe ».

Fu proposto di somministrare il coaltar in emulsione, anche per l'uso interno, ma in breve lo pratica se ne dovette, specialmente dopo di avere riconosciuto la grande efficacia dell'acido fenico per combattere tutto ciò che v'abbia di purulento. Rimane ancora raccomandato da taluno il *coaltar saponinato*, che si prepara, secondo le prescrizioni di Lemaire, prendendo

Coaltar	gr. 100
Tintura di saponina	» 2400

Si fa digerire la mescolanza per 10 giorni, in recipiente chiuso, a temperatura di 35 a 40°, ed agitando di tempo in tempo. Si filtra.

Si adopera per applicarlo sulle amputazioni, o, meglio, in emulsione con acqua (30 grammi di coaltar saponinato e 100 gr. di acqua) e se ne gova per lo stesso scopo.

La tintura di saponina si prepara esaurendo con alcole di 90° centesimali la corteccia di Panama, o della quillaia saponaria (*quillaja saponaria* di De Candolle).

Non è da confondere il coaltar saponinato col *coaltar saponizzato* di Demaux, e che si prepara mescendo parti uguali di bitume del litantrace, di sapone comune e di alcole, che poi si trasforma in emulsione, stemperandone 3 g. in 100 p. d'acqua.

Paolo Thenard trovò efficace il coaltar solo o saponizzato per distruggere gl'insetti nocivi all'agricoltura, ed il *coaltar solforato* per impedire che certe pietre si alterino all'aria e che il legno imputridisca. Il coaltar solforato si prepara fondendo insieme 2 p. di solfo con 3 p. del bitume di litantrace.

Per togliere il cattivo odore nelle sale degli ospedali, Cedrian e Deschamps proposero una polvere di coaltar, fatta come segue:

Calce viva	100
Sale ammoniaco	100
Acqua	300
Coaltar	150
Sabbia	2000

Si fa sfiorire la calce coll'acqua, si mesce il coaltar con metà della sabbia; si mesce la calce col sale ammoniaco, e si mescola ogni cosa colle altre 1000 p. di sabbia.

COBALTAMMINE (*chim. gen.*). — Allorquando si abbia un sale di cobalto (protossido) e gli si aggiunga dell'ammoniaca liquida, impedendo l'introduzione dell'aria, una quantità di ammoniaca si combina col sale, e cristallizza insieme con esso in uno stato che i chimici assomigliano a quello dell'acqua di cristallizzazione. Tali composti, che in soluzione hanno un colore rosso, qualora siano indi esposti all'aria, ne assorbono l'ossigeno con avidità, le soluzioni volgono al bruno, e i nuovi prodotti ingenerati contengono il cobalto in uno stato di maggiore ossidazione, per cui furono anche

designati col nome generale di *sali di ammoniaco-cobalto perossidati*.

Chi primamente studiò queste singolari combinazioni, tanto dal lato della loro preparazione quanto da quello della determinazione dei loro componenti, fu il Fremy, posteriormente furono esaminati, in parte da Genth e Gibbs, da Ugo Schiff da Rogoski, da Gregory, da Kunzel, da Weltzien e da Braun.

Noi diremo separatamente dei *sali di cobalto ammoniacali*, quali si ingenerano essendo esclusa l'ossigeno, e poscia degli altri, di costituzione molto differente, che si formano quando interviene l'ossigeno, e che ebbero il nome di *sali cobaltosi* o poscia di *sali di cobaltammina*, e cominceremo dai primi.

Sali di cobalto ammoniacali.

Cloruro cobaltoso ammoniacato, $CoCl^2,6AzH^3,H^2O$. — Quando si fa agire il cloruro di cobalto in soluzione concentrata con l'ammoniaca liquida, esclusa l'aria, si ha un precipitato verde-azzurro, il quale si ridisciolge in rosso nell'ammoniaca eccedente, poscia si depongono cristalli ottaedrici, appena colorati, che si fanno di notevole grossezza. È solubile nell'ammoniaca senza decomposizione, ma trattato con acqua si trasforma in un sottocloruro verdognolo.

Nitrato cobaltoso ammoniacato, $Co(AzO^3)^2 + 6AzH^3 + H^2O$. — Si prepara come il precedente, con soluzione concentratissima di nitrato di cobalto. Se ne ha dapprima un precipitato verde, che si ridisciolge nell'ammoniaca eccedente, in colore rosso vinoso, deponendo cristalli rosei del nuovo sale. Devesi lavare rapidamente con ammoniaca e seccarlo nel vuoto: rimane di color roseo, ed indurito perfettamente L'acqua lo scompone, svolgendo ammoniaca, e ne precipita un sottonitrato verde, che si scioglie nell'acqua contenente ammoniaca libera ed imbrunisce all'aria. Cogli alcali sprigiona ammoniaca, e dà un precipitato di protossido di cobalto idratato. Scaldandolo si decompone ad un tratto, e fornisce un residuo di ossido intermedio di cobalto Co^3O^4.

Solfato di cobalto ammoniacato, $CoSO^4,6AzH^3$? — A prepararlo si procede come pel cloruro e pel nitrato. Si ha in soluzione, di colore rosso, da cui non si potè ottenere cristallizzato. Diluendolo con molt'acqua depone un sottosolfato. Quando si versa dell'alcool nella soluzione del detto sale, questo è precipitato, ma non si conserva integro, dacchè se ne separa una parte dell'ammoniaca.

Sali di cobaltammina.

Si formano, come accennammo, dai sali di cobalto ammoniacali, quando rimangono esposti all'aria, in modo da assorbire l'ossigeno; e poichè, a seconda delle condizioni influenti nella loro produzione, contengono gli elementi di più atomi di ammoniaca, così appajono con proprietà e colorazioni diverse.

In generale sono tutti decomposti dagli alcali, ma la decomposizione non si rende palese se non scaldando ad ebollizione, si svolgono in allora dell'ammoniaca e dell'ossigeno (questo non per tutti i casi) e si forma del sesquiossido di cobalto Co^2O^3.

Se ne conoscono parecchie serie, le quali, circa al contenuto di AzH^3, differiscono fra di loro per un numero n di $(AzH^3)^2$. Furono rappresentati con formole di costituzione diversa dallo scopritore Fremy, da Weltzien, Schiff, Braun, Genth e Gibbs. Fremy le considerò come resultanti da basi speciali derivanti da un ossido maggiore del cobalto, Co^2O^3 o CoO^2, con più molecole di ammoniaca; Ugo Schiff ne interpretò in altro modo la costituzione in una memoria pubblicata nel 1863, e poscia in quest'Opera, in Amoniaca (vedi volume 2° pag. 14).

Braun, Otto ed altri proposero pure delle formole costitutive speciali, ma i chimici, in genere, restando incerti sull'accettazione o dell'una o dell'altra, sogliono restringersi a raffigurarli con formole piuttosto empiriche che razionali, in guisa da esprimerne i gruppi componenti.

Al presente si sogliono rappresentare come sturmo per trascrivere designando con X un atomo di cloro o di un residuo acido della stessa atomicità.

$Co^2X^6 + 4AzH^3$, *sali di cobalto tetrammoniati*.

$Co^2X^6 + 6AzH^3$, *sali di cobalto esammoniati*.

$Co^2O,X^4 + 8AzH^3$, *sali di cobalto ossotetrammoniati*, o *sali fuscocobaltici* di Fremy.

$Co^2X^6 + 10AzH^3$, *sali di cobalto decammoniati*, o *sali roseo e purpureo-cobaltici* di Fremy.

$Co^2(AzO^2)^2X^4 + 10AzH^3$, *sali di cobalto dinitrodecammoniati*, ovvero *sali luteo-cobaltici* di Fremy.

$Co^2(AzO^2)^4X^2 + 10AzH^3$, *sali di cobalto tetranitrodecammoniati*, ovvero *sali di flavocobaltammina* di Gibbs.

$CoO,X^4 + 5AzH^3$, *sali di roseocobaltico* di Fremy.

Sali tetrammoniati ed esammoniati.

Non si conoscono di questi sali che i solfati, i quali furono ottenuti da Künzel.

Il *solfito di cobalto tetrammoniato* si forma allorquando si tratta il cloruro decammoniato C^2Cl^6, $10AzH^3$, contenente pochissimo di ammoniaca in eccedenza, con tanta di bisolfito di ammoniaca, che l'odore dell'acido solforoso si renda palesemente manifesto. Il nuovo sale si depone in ottaedri bruni, quasi insolubili nell'acqua e della formola

$$Co(SO^3)^2,4AzH^3,5H^2O$$

Se il cloruro decammoniato contenga ammoniaca libera in proporzione maggiore, e si cessi dal ver-

nare il solfito d'ammoniaca fino al punto che sia scomparso l'odore ammoniacale, si depone in aghetti gialli od in polvere insolubile nell'acqua fredda, decomponibile dall'acqua bollente con lentezza, e la cui composizione è rappresentata $Co(SO^4)^3,6AzH^3,H^2O$.

Sali ottammoniali o sali di fuscocobaltiaca.

Pigliano nascimento dalla decomposizione dei sali di roseocobaltiaca, operata dall'acqua. Si possono ottenere o facendoli deporre col mezzo dell'alcole dalla loro soluzione, ovvero aggiungendo ammoniaca in eccesso, nella quale sono insolubili. Sono di colore bruno, incristallizzabili, e facendoli bollire con sale ammoniaco danno origine al cloridrato roseocobaltico.

Sono ingenerati eziandio dall'azione dell'aria sui sali cobaltosi in soluzione ammoniacale.

Coi reattivi producono i seguenti effetti

Potassa. — Non si ha precipitato. Scaldando, svolgesi ammoniaca e si depone idrato di sesquiossido di cobalto

Acido solforico e nitrico. — Precipitato giallo, che diventa rosso per bollitura, e in questo caso si formano sali roseocobaltici.

Acido cloridrico. — Svolgimento di cloro, formazione di protocloruro di cobalto

Sale ammoniaco. — Scaldando a bollitura se ne ha posatura cristallizzata di cloridrato di roseocobaltiaca

Ferrocianuro di potassio. — Precipitato di un giallo bruno.

Solfato di soda — Precipitato bruno

Ioduro di potassio. — Non dà precipitato

Bicloruro di platino. — Precipitato di un giallo bruno.

Cloruro di cobalto ottammoniato o cloridrato di fuscocobaltiaca, $Co^2OCl^3,8AzH^3,3H^2O$. — Il cloruro ammoniacocobaltico esposto all'aria si fa bruno, ed evaporando nel vuoto, ne rimane un residuo viscoso ed incristallizzabile del cloruro ottammoniato. Si ha lo istato solido precipitandolo coll'alcole dalla soluzione, e si secca il precipitato nel vuoto.

Solfato di cobalto ottammoniato, solfato di fuscocobaltiaca, $Co^2O(SO^4)^3,8AzH^3,4H^2O$ — S'ingenera dal solfato di cobalto in soluzione, esposto all'aria e facendovi gorgogliare una corrente di gas ammoniaco. Il liquido è di un bruno molto intenso, e quando l'ammoniaca è in grande eccesso, precipita in forma di un corpo bruno, di apparenza resinosa. È incristallizzabile; si scioglie nell'acqua, che colora di bruno. Scaldandolo, svolge ammoniaca ed ossigeno, e fornisce a residuo solfato rosso di protossido di cobalto.

Nitrato di cobalto ottammoniato o nitrato fuscocobaltiaca granosa, $Co^2O(AzO^3)^3,8AzH^3,3H^2O$. — Si satura con nitrato di ammoniaca la soluzione del nitrato di cobalto ammoniacale dopo che sia stato esposto all'aria per due o tre mesi, si scalda ad ebollizione, e precipita il nitrato ottammoniato. È di colore bruno e possiede le proprietà generali dei sali fuscocobaltici

Nitrato di fuscocobaltiaca,

$$Co^2O(AzO^3)^3,8AzH^3,4H^2O.$$

Si forma o evaporando all'aria il nitrato di cobalto ammoniacale, ripigliando con acqua il residuo secco, e precipitando con alcole, od anche decomponendo coll'acqua il nitrato di ossicobaltiaca, e precipitando coll'alcole il liquido bruno che s'ingenera in contatto dell'aria

Sale bruno ed incristallizzabile, decomponibile con una specie di scoppio allorquando si scalda anche al di sotto del rosso.

Oltre ai tre sali mentovati, Fremy ne descrisse altri due, come appartenenti alla fuscocobaltiaca, sebbene contengano meno di AzH^3

Cloridrato di fuscocobaltiaca granoso,

$$Co^2O^3Cl^3,CoO,8AzH^3,5H^2O.$$

Quando si lascia all'aria per due o tre mesi una soluzione ammoniacale di cloruro di cobalto, indi le si aggiunge del sale ammoniaco e si fa bollire, si depone un sale rosso, ma continuando a bollire con grande esuberanza di sale ammoniaco, ne precipita un composto nero e cristallino della formola data di sopra. È solubile in bruno nel acqua fredda, d'onde il sale ammoniaco lo riprecipita, gli acidi lo decompongono svolgendone del cloro in copia, purchè si scaldi a bollitura, con produzione di sale di protossido di cobalto, non dà precipitato di cloruro col nitrato d'argento, operando a freddo; scaldando a bollitura si depone subito cloruro d'argento

Sali decammoniali o sali di roseocobaltiaca e di purpureocobaltiaca.

Sono notevoli per bellissimi colori rosei e rossi, e cristallizzano con facilità. Sono solubili appena nell'acqua fredda, più solubili nell'acqua bollente, che li decompone a poco a poco, svolgendosi ammoniaca e deponendosi idrato di sesquiossido di cobalto.

Coi reattivi principali agiscono come segue

Potassa. — Non svolgono ammoniaca a freddo e non danno reazione che operando al calore della bollitura

Ferrocianuro di potassio. — Precipitato di un giallo bruno.

Bicloruro di platino. — Precipitato giallo cristallino.

Ioduro di potassio. — Precipitato giallo.

Fosfati e carbonati alcalini. — Non apparisce precipitato.

Acidi solforico, cloridrico e nitrico. — Precipitano il sale roseocobaltico in istato cristallino.

I sali di cobalto decammoniali si formano in più maniere, secondo il Fremy

1° Esponendo all'aria soluzioni di sali di cobalto nell'ammoniaca.

2° Inondando lentamente le soluzioni dei sali di cobalto ammoniacali che rimasero all'aria.

3° Facendo bollire, con qualche sale ammoniacale, le soluzioni di cobalto con ammoniaca, che rimasero all'aria per due o tre giorni, e che contengono già dei sali di fuscocobaltiaca.

4° Mescolando sali di ossicobaltiaca con soluzioni bollenti di sali ammoniacali.

5° Procedendo per doppie decomposizioni, con sali metallici di cobalto decammoniati.

Il Gruner nomina altri due modi di loro formazione.

6° Mescolando una soluzione di cloruro o di nitrato di cobalto con sale ammoniaco indi con ammoniaca, poscia con perossido di piombo e scaldando (vedi più innanzi nei *sali di cobalto dodicammoniati*).

7° Aggiungendo ammoniaca concentrata ad una soluzione non troppo concentrata di nitrato di cobalto, agitando con forza finchè il liquido sia bruno e limpido e facendo bollire con un poco di sodaca acquarro per 30 a 40 minuti. Si soppiatta con nuova ammoniaca a quella che vaporò, e si ha un liquido di un rosso viola intenso, che all'aria dopo un giorno, passa al rosso rosso cupo. Sopresaturando con acido cloridrico concentrato, si precipitano dopo alcune ore, dei cristalli microscopici di cloruro di cobalto decammoniato. L'endaco azzurro è nitrogeno e diventa endaco bianco, mentre dell'ossigeno si fissa sul protossido di cobalto.

Cloruro di cobalto decammoniacale — Questo sale, detto anche *cloruro rosso-cobaltico*, fu scoperto da Claudet e da Genth nel 1851 e fu il primo sale conosciuto di una cobaltammina. Si può ottenere per l'ossidazione all'aria di una soluzione ammoniacale di protocloruro di cobalto, la quale si fa bruna, indi passa al rosso e depone (quando gli ingredienti erano puri) un poco d'idrato di sesquiossido di cobalto. Si mesce la soluzione, già fatta rossa, con acido cloridrico concentrato, e si procura che la temperatura non s'inalzi, il cloruro rosso-cobaltico si depone in forma di un precipitato colore di mattoni, il quale lavato con forte acido cloridrico e in appresso con acqua fredda, e secato alla più bassa temperatura possibile, risponde alla formola $Co^2Cl^6.10AzH^3.2HO$.

Io l'ho preparato facilmente mescendo in una volta 27 centim. cubi di ammoniaca concentrata ad una soluzione di 2 grammi ½ di permanganato di potassa e di 5 gr. di cloruro di cobalto in 90 centim. cubi di acqua. Dopo 24 ore si filtra, si neutralizza con acido cloridrico diluito e si precipita con 2 vol. di acido cloridrico concentrato ed ½ di volume di alcool. Si lava dapprima il precipitato con acido cloridrico alcoolizzato nella detta proporzione, indi coll'alcool solo.

È solubile nell'acqua, calda e fredda, in colore rosso-bruno, il quale volge dopo breve tempo al rosso-violaceo, specialmente qualora il liquido sia acidulato con acido cloridrico e si esponga al calore. Quando si fa bollire la soluzione acquosa sprigiona ammoniaca e depone un idrato dell'ossido Co^2O^3. Se alla soluzione bollente si aggiunge qualche goccia di acido cloridrico, si trasforma in cloruro purpureo-cobaltico.

Cianuro rosso-cobaltico — Si hanno il cobalticianuro di cobalto decammoniato ed il *ferricianuro*.

Il primo, detto anche *cobalticianuro rosso-cobaltico* $Co^2Cy^6.10AzH^3 + Co^2Cy^6 + 2HO$, si ottiene precipitando un sale rosso cobaltico col cobalticianuro di potassio. È in cristalli, di colore carnicino, coll'apparenza di prismi romboidali, insolubili nell'acqua fredda, decomponibili dalla calda.

Il ferricianuro, $Co^2Cy^6.10AzH^3 + Fe^2Cy^6 + 3HO$, è un precipitato cristallino, di colore arancione.

Oxalato rosso-cobaltico — Quando si versa dell'oxalato d'ammoniaca in una soluzione di cloruro rosso cobaltico si depongono dei cristalli del colore di una spina orientale (non 104° 48'), quasi insolubili nell'acqua. Sono di oxalato rosso-cobaltico, che ha per formola $Co^2(C^2O^4)^3.10AzH^3.6HO$.

Nitrato rosso-cobaltico, $Co^2(AzO^5)^6.10AzH^3 + 2HO$ — Quando si espone all'aria una soluzione ammoniacale di nitrato di cobalto, essa depone un precipitato giallo chiaro e cristalli del sale di ossicobalto pentammoniacale, il liquido rimane di un colore rosso di vino, e contiene il nitrato rosso-cobaltico, il quale per evaporazione spontanea cristallizza in prismi clinorombici $h^1\ g^1\ a^1\ o^1$, m (num. 103°, $mh^1 = 140°\ 30'$, $h^1 o^1 = 130°$, Dana), la cui composizione è rappresentata dalla formola data di sopra. Sono facilmente solubili nell'acqua, tanto calda quanto fredda.

Si ottengono i suddetti cristalli aggiungendo dell'acido nitrico alla soluzione, se poi si fa bollire, si depone il nitrato di colore rosso-viola ed acido.

Solfato rosso-cobaltico, $Co^2(SO^4)^3.10AzH^3 + 3HO$ — Una soluzione di solfato di cobalto ammoniacale stando all'aria, si ossida, diventa bruna da principio, indi volge al rosso cilegia formando una pentatura nera. Se si allora si filtra e si aggiunge con precauzione dell'acido solforico, ne precipiterà una polvere cristallina di colore rosso di mattone, la quale si purifica lavandola con acqua fredda e facendola ricristallizzare da una soluzione nell'acqua leggermente acidulata. I cristalli ottenuti sono di un rosso di una spina ed appartengono al tipo quadratico $p\ o^1$, $h^{1/2}\ h^{1/4}$, h^1 ($h^1 o^1 = 107° 20'$ Dana). Sono solubili appena nell'acqua fredda, alquanto più nella bollente, che li ridepone nel raffreddarsi.

Bruna, coll'aggiungere dell'acido solforico concentrato al liquido rosso di cilegia, derivante dalla

ossidazione all'aria del solfato di cobalto ammoniacale, non ebbe precipitato, ma solo un impallidimento del colore, il precipitato si formò poiché vi versarvi dell'acqua e dell'alcool, ed era di solfato roseo-cobaltico. Inoltre ebbe a notare che tenendo questo solfato roseo-cobaltico per qualche tempo a 100°, diventò anche e acquistò una tinta più cupa, che tanto il sale idratato quanto l'anidro si sciolsero facilmente nell'acqua fredda in rosso ciliegia scuro e con reazione nettamente acida, perchè difficilmente gli si può togliere l'acido aderente. Il solfato ottenuto da Braun sarebbe identico, quanto alla composizione, a quello descritto di sopra e che fu preparato da Gibbs e Genth, ma ne differirebbe per la sua solubilità nell'acqua fredda.

Digerendo con ammoniaca il precipitato nero sugenerato nella ossidazione del solfato di cobalto ammoniacale, e poscia esponendo per qualche settimana all'aria, Braun ottenne una materia scilopposa densa, solubile in parte nell'acqua, e che, a suo avviso, conterrà un misto di varii solfati roseo-cobaltici.

Solfito roseo-cobaltico. — Fu preparato da Kunzel, trattando una soluzione di cloruro roseo-cobaltico con una corrente di gas acido solforoso. È un precipitato amorfo, pesante, di un bruno cupo, insolubile nell'acqua fredda, solubile nella bollente.

Ossido roseo-cobaltico. — Fu ottenuto in soluzione acquosa col decomporre il cloruro roseo-cobaltico mediante l'idrato d'argento, o, meglio, il solfato roseo-cobaltico valendosi dell'acqua di barite. Possiede sapore e reazione alcaline, assorbe l'acido carbonico dell'aria, si decompone con facilità.

Sali purpureo-cobaltici.

Si formano nei modi con che sono ingenerati i sali roseo-cobaltici, qualora si proceda a temperature più elevate. Alcuni chimici li considerano siccome contenenti una base cobalto-ammoniata, isomera di quella a cui appartengono i sali roseo-cobaltici, altri come sali roseo-cobaltici in istato anidro, Ugo Schiff, come sali basici della cobaltammina rosea, Braun in parte acconsente con Schiff, ed in parte li riguarda come sali roseo-anidri.

Cloruro purpureo-cobaltico. — La soluzione acquosa del cloruro roseo-cobaltico per l'aggiunta di acido cloridrico concentrato passa al rosso-viola, effetto che pure si consegue col sale secco. La stessa composto porporino si ingenera pure insieme col rosso, e anche da solo, nell'ossidazione del cloruro di cobalto ammoniacale, se la temperatura è un poco elevata, e vi ha del sale ammoniaco. Facendo poi bollire la soluzione ossidata dell'acido cloridrico in eccesso, il cloruro purpureo si depone in polvere di colore rosso carmino, la quale si fa cristallizzare dall'acqua mescolata col detto acido. In allora è puro, anche, in cristalli tetragonali, microscopici. Si può eziandio preparare col metodo ottavo (descritto di sopra), ovvero facendo bollire il nitrato roseo-cobaltico con acido cloridrico, ovvero facendo agire a caldo l'acido cloridrico sopra un altro sale roseo-cobaltico, ovvero, secondo il metodo di Mills, sciogliendo 5 p. di cloruro di cobalto e 5 p. di sale ammoniaco in 100 p. di acqua, aggiungendo 22 p. d'ammoniaca concentrata e 2 p. d'ipoclorito di calce, lasciando all'aria per 24 ore, e facendo bollire coll'acido cloridrico.

I suoi cristalli, di un rosso-viola e di uno schietto porporino, hanno il peso specifico di 1,802: sono quasi insolubili nell'acqua fredda, solubili senza decomposizione nell'acqua calda, perchè inacidita con acido cloridrico. Versandovi altro acido cloridrico od un cloruro alcalino, si depone con lentezza a freddo, prontamente a caldo. Scaldato in tubetto chiuso a 100°, depone l'ossido Co^2O^3.

Possiede grande tendenza a combinarsi coi cloruri. Col bicloruro di platino, e insieme con acido cloridrico in eccesso, dà nascimento ad un precipitato di un giallo-arancio cupo, quasi insolubile nell'acqua e non diverso dal precipitato che si produce tra il cloruro roseo-cobaltico e il bicloruro di platino (Braun). La sua formula è

$$3(Co^2Cl^6,10Az H^3) + 4PtCl^4 + 41H^2O.$$

Gibbs e Genth colla soluzione del cloruro porporeo e del bicloruro di platino avrebbero ottenuto un precipitato rosso-bruno, in aghetti pelosi e microscopici della formola $Co^2Cl^6,10AzH^3,2PtCl^4$.

Nitrato purpureo-cobaltico, $Co^2(AzO^3)^6,10AzH^3$. — Si forma allorquando si fa agire l'acido nitrico, a temperatura dell'ebollizione, sulla soluzione del nitrato di cobalto ammoniacale, già ossidata all'aria, ovvero sulla soluzione del nitrato roseo-cobaltico. Si depone in precipitato rosso roseo cristallino, quasi insolubile nell'acqua fredda, solubile nella calda, in cui si decompone facilmente, perchè non vi sia dell'acido nitrico libero. La sua forma cristallina è quella di prismi quadratici (angolo dell'ottaedro 82° 40') come si depone dalla sua soluzione nell'ammoniaca diluita per evaporazione spontanea. Allorchè si espone al calore, scoppia, svolgendo vapori nitrosi e lasciando un residuo bruno di sesquiossido di cobalto.

Lasciando a sciogliersi una soluzione di nitrato neutro e idratato roseo-cobaltico, cui si aggiunge un poco di ammoniaca, e nitrato ammoniaco in eccesso, si formano cristalli porporini, bianchi e idratati di un sale che può considerarsi come appartenente ai composti purpureo-cobaltici. Si decompongono nell'atto di sciogliersi nell'acqua, e bolliti con acido cloridrico fanno effervescenza, formano una soluzione rossa, e depongono del cloruro porporeo-cobaltico. Gibbs e Genth.

Künzel avrebbe ottenuto un nitrato acido esponendo all'aria una soluzione ammoniacale di nitrato di cobalto finché acquistasse un colore verde-oliva scuro, e poi aggiungendovi nitrato ammonico. Si depose un precipitato cristallino e giallo, a cui assegnò la formula $2(Co^2O^3,10AzH^3)+5Az^2O^5$.

Solfato acido purpureo-cobaltico,

$$Co^2(SO^4)^3,10AzH^3+5SH^2O^4+4H^2O.$$

Si prepara stemperando il cloruro purpureo-cobaltico nell'acido solforico concentrato fino a consistenza di polpa, diluendo la soluzione con due volte il volume d'acqua allorché sia cessato lo sviluppo del gas cloridrico. Si ha il sale cristallizzato in masse di aghetti rosso-viola, che si lavano con un poco d'acqua fredda e si spremono. Si può anche preparare con acido solforico versato sul solfato rosso-cobaltico finché abbia assunta la consistenza di un olio liquido, digerire per un ora o due, curando di evitare lo sprigionamento dell'ossigeno, e diluendo con eguale volume d'acqua si produce il solfato purpureo.

È in prismi ortorombici ed aniedri (angoli misurati $mm=106°$, $e^1e^1=122°,42'$, Dana), solubili facilmente nell'acqua, entro cui passano il solfato rosso, di sapore e di reazione acide.

Cromato purpureo-cobaltico, $Co^2,CrO^4)^3,10AzH^3$. — Mescolando cloruro purpureo-cobaltico in polvere con soluzione concentrata di cromato di potassa, se ne ha una polvere di un rosso bruno cupo, parzialmente solubile nel liquido sopranatante. Aggiungendo il cloruro a poco a poco, il precipitato è giallo chiaro, diventa cristallino sul feltro nel lavarlo, ed ha la formola data di sopra. È solubile nell'acqua calda, d'onde si separa per raffreddamento coll'aspetto di polvere di un rosso di mattone.

Col bicromato di potassa nella soluzione del cloruro di cobalto si ha un precipitato rosso bruno, solubile in gran parte nell'ammoniaca, d'onde si depongono, a capo di alcune settimane, dei cristalli fini di un rosso di granato intenso, poco solubili nell'acqua fredda, solubili con decomposizione nella calda, e della formola $Co^2O^3,CrO^3,2AzH^3+2AzH^4Cl$ (Bruno).

Pirofosfato purpureo-cobaltico. — Il pirofosfato di soda versato a blando calore il cloruro purpureo-cobaltico a forma una soluzione colore di ciliegia, da cui si depone per lenta evaporazione una polvere d'un bel rosso, quasi insolubile nell'acqua fredda e solubile nell'acqua ammoniacale. La polvere è cristallina, ed i cristalli appartengono al tipo esagonale. Calcinandoli a calore non troppo gagliardo si fanno bianchi senza mutare di forma.

Ossalato purpureo-cobaltico,

$$Co^2O(C^2O^4)^3,10AzH^3+5H^2O$$

Si depone in aghetti di un rosso violaceo, quando si aggiunge dell'ossalato di ammoniaca alla soluzione di cloruro purpureo-cobaltico.

Ossido purpureo-cobaltico. — Si prepara come l'ossido roseo-cobaltico, e rimane in soluzione di un rosso-violaceo, di reazione alcalina, che assorbe l'acido carbonico dall'aria, e si decompone quando si tenta di concentrarla.

Ossido-solfato roseo cobaltico. — Si depone in aghetti misti debboli, di un roseo di mattone e di reazione acida, quando si fa bollire il solfato roseo-cobaltico per qualche ora con un eccesso di acido ossalico. Aggiungendole ammoniaca passa al roseo-violaceo, e, quando fu neutralizzata esattamente, fornisce per evaporazione de cristalli prismatici di un ossido-solfato basico, poco solubile nell'acqua che si precipitano, e che si decompone per bollitura.

La composizione del primo può essere espressa da $Co^4SO^4)^3(C^2O^4)+10AzH^3+C^2H^2O^4+2H^2O$, e quella del secondo da $Co^4(SO^4)^3(C^2O^4),10AzH^3+$ $+Co^2O^3,10AzH^3,C^2O^3+14H^2O$.

Sali dinitroderamminici o xanto-cobaltici.

Furono scoperti da Gibbs e Genth e studiati dal medesimo. Bruno pure ne esaminò posteriormente parecchi. Ne fu interpretata diversamente la composizione. Gibbs e Genth, pel cloruro, ne esprimono dapprima la formola con

$$Co^2O,Cl^4,10AzH^3+2AzO+H^2O.$$

E Bruno gli attribuì la formola

$$Co^2(AzO^2)^4,Cl^4+10AzH^3,$$

la quale fu confermata posteriormente da Gibbs che le rapportò come un cloruro di purpureo-cobaltammina, in cui Cl^2 sono surrogati da $(AzO^2)^2$.

Se bene si considera, corre tra la formola prima e la seconda una differenza di 2 at. d'idrogeno, quantità difficilmente manifestabile col mezzo dell'analisi. Ne consegue che il cloruro xanto-cobaltico sarebbe per Bruno un cloronitrito roseo-cobaltico. Secondo il medesimo, tutti i sali xanto-cobaltici conterrebbero un atomo d'acqua.

Si ottengono, in generale, conducendo dei vapori nitrosi nelle soluzioni ammoniacali dei sali cobaltosi, od in quelle, acide o neutre, dei sali roseo e purpureo-cobaltici. I vapori sono assorbiti, si svolgono fumi di carbonato di ammoniaca, il liquido si fa rosso-bruno e depone il sale cristallizzato. Trattandoli coll'ammoniaca concentrata a blando calore, si convertono in sali roseo e luteo-cobaltici, oppure scaldando una soluzione concentrata del xantocloruro, con si aggiunge eguale quantità di sale ammonico e dell'acido cloridrico (Bruno).

Sono di un giallo bruno, poco solubili nell'acqua dei sali roseo e purpureo-cobaltici. Si decompongono per bollitura svolgendo ammoniaca e deponendo una polvere pesante e bruna. Poche goccie di acido acetico ne impediscono la scomposizione, ma un poco di

acido inorganico ne svolge del gas acido nitrico, mentre si forma un sale purpureo-cobaltico. Braun determinò quanto contengono di ossigeno nitroso, valendosi del protossido di ferro su cui fece agire sali xanto-cobaltici, sciolti nell'acido cloridrico, ve ne rincontrò in proporzione di 8 atomi, cioè quanto ne dovevano fornire, racchiudendo AzO^2, e non in proporzione di 7 atomi, come potrebbero qualora racchiudessero AzO.

Per verificare nei sali xanto-cobaltici la esistenza del residuo nitroso AzO^2, Braun si valse di una soluzione di cianuro di cobalto nel cianuro di potassio, preparata con aggiungere del cianuro di potasso ad un sale di cobalto, finchè ne rideciolse il precipitato rosso. Se frattanto gorgogliare dei vapori nitrosi in tale soluzione, si forma del nitrocianuro di cobalto, reazione la quale pure si effettua con aggiungere nitrite di potassa e qualche goccia di acido acetico al doppio cianuro. In ambedue i casi si ha un bel colorimento di un rosso arancio, e se le soluzioni sono concentrate è di un rosso sanguigno.

I sali xanto-cobaltici non manifestano tale colorazione a freddo, che si fa palese a caldo. I prodotti della decomposizione sono nitrite di potassa, cianuro doppio di potassa e di cobalto, nitrite di potassa, ammoniaca ed acido cianidrico. Si fa l'esperienza in tubetto d'assaggio con un poco di nitrato xanto-cobaltico e di cianuro di potassio in lieve eccesso in acqua, e il liquido rimane incolore. Se in allora si aggiunge un poco di cloruro di cobalto, in modo che il precipitato che si forma si ridisciolga nel cianuro alcalino, e qualche goccia di acido acetico, la tinta rosso arancia si palesa immediatamente.

È una reazione che può giovare per scoprire l'acido nitroso, l'acido cianidrico e il cobalto.

Nitrato xanto-cobaltico,

$$Co^2(AzO^3)^6,AzO^2,^1,10AzH^3$$

Si prepara, secondo il Braun, aggiungendo ad una soluzione satura di nitrato di cobalto dell'ammoniaca alcoolica in eccesso, e spingendo nel liquido una corrente di vapore nitroso; si forma un precipitato giallo e fioccoso, che lavato con alcole e sciolto nell'acqua calda si depone cristallizzato. Può anche aversi dal nitrato decammoniato, qualora si tratti colle stesse vapore nitroso, il quale suole essere prodotto da una mescolanza di acido nitrico e di ammoniaca. È in prismi quadratici microscopici (b : b = 101° circa), di un giallo-bruno, solubili nell'acqua calda, d'onde cristallizzano in forma di mattoni. Sostiene un calore di 100° senza soffrire alterazione.

Solfato xanto-cobaltico,

$$Co^2(AzO^3)^4,SO^4,10AzH^3 + H^2O$$

Cristallizza in lamine nitide, apparentemente romboidi. È solubile nell'acido solforico concentrato, perdendo un poco di acido nitrico, e formando un liquido chiaro e roseo, che spruzzato in copia l'acido nitrico allorchè gli si aggiunge dell'acqua. In allora la soluzione contiene solfato cobaltico ammoniacale, misto con buona quantità di solfato acido purpureo-cobaltico.

Cloruro xanto-cobaltico,

$$Co^2(AzO^3)^6,Cl^6 + 10AzH^3.$$

Si prepara decomponendo il solfato xanto-cobaltico col mezzo del cloruro di bario. Si fabbrica, a vapore a blando calore, dopo avergli aggiunto qualche goccia di acido acetico. Si depone in cristalli iridescenti, di colore giallo-bruniccio.

Si può combinare coi cloruri d'oro, di mercurio e di platino cristallizzati. Il *cloroplatinato* è quasi insolubile nell'acqua fredda, ma può sciogliersi nell'acido cloridrico diluito a caldo, d'onde cristallizza. Ha per formola

$$Co^2(AzO^3)^4,Cl^2 + 10AzH^3 + 2PtCl^2,H^2O.$$

Il *cloroaurato* cristallizza dall'acqua calda in prismi iridescenti di un giallo bruniccio, e dalla formola

$$Co^2,AzO^3)^4,Cl^6 + 10AzH^3 + Au^2Cl^6 + 2H^2O.$$

Il *cloromercurato* precipita in lamette di un giallo bruniccio pallido, lievemente solubili nell'acqua calda, d'onde cristallizzano in aghetti di un giallo bruniccio.

L'*ossalato*, $Co^2(AzO^3)^4,(C^2O^4)^3 + 10AzH^3$, precipita in cristallini acicolari, insolubili nell'acqua fredda, poco solubili nella bollente, e che si decompongono per bollitura. Esposto al calore detrepita lievemente, con svolgimento di anidride carbonica e residuo di protossido di cobalto.

Il *ferrocianuro* si prepara col nitrato xanto-cobaltico ed il ferrocianuro di potassio, non potrebbesi adoperare il solfato o il cloruro xanto-cobaltico, perchè ne sono appena intorbidati. È in cristalli prismatici, di un giallo arancione, che perdono l'acqua combinata senza decomporsi, insolubili nell'acqua fredda, decomponibili colla calda. La sua formola è

$$Co^2(AzO^3)^6,FeCy^6,10AzH^3 + 6H^2O.$$

Braun gli attribuiva una formola cinquanta diversa.

Sali di cobalto tetranitrodecammoniti o flavo-cobaltici.

Gibbs li ottenne con aggiungere una soluzione calda di cloruro purpureo-cobaltico ad una miscuglio di nitrite di soda, acidulata coll'acido acetico. Formasi una soluzione di colore arancione, la quale, per raffreddamento, depone cristalli di cloruro flavo-cobaltico.

Cloruro flavo-cobaltico — Ha per formola

$$Co^2(AzO^2)^4Cl^2,10AzH^3$$

Somiglia al cloruro xanto-cobaltico, forma cloruri doppii di bell'aspetto coi cloruri d'oro, di platino, di stagno, di mercurio e di altri metalli. Trattato

col nitrato d'argento, coll'ossido di ammoniaca, col ferrocianuro di potassio, ingenere il solo xanto-cobaltico corrispondente all'acido del reagente adoperato, e nitrato d'argento, di potassio e di ammonio.

Solfato e nitrato fusco-cobaltico. — Il solfato $Co^2(AzO^3)^6SO^4 + 10AzH^3$ ed il nitrato

$$Co^2(AzO^3)^6,(AzO^3)^6 + 10AzH^3$$

sono cristallizzati come il cloruro, formano precipitati insoluti con sumori alcalini e con nitrati di platino, di cobalto, di nicelo e di cadmio, ecco che non avviene col nitrato xanto-cobaltico.

Allorquando si tratta il cloruro purpureo-cobaltico col nitrato d'argento, si forma una soluzione di colore bruno arancione, che depone per evaporazione cristalli ottaedrici della formula $Co^2(AzO^3)^6 + 10AzH^3$. L'esistenza di tale composto fa conoscere le relazioni che esistono tra i sali xanto- e fusco-cobaltici coi purpureo-cobaltici. E di fatto

Cloruro purpureo-cobaltico $Co^2Cl^6,10AzH^3$
Cloruro xanto-cobaltico . . $Co^2(AzO^2)^6Cl^6,10AzH^3$.
Cloruro fusco-cobaltico . . . $Co^2(AzO^3)^6Cl^6,10AzH^3$.
Composto nuovo . . . . . $Co^2(AzO^3)^6$.

Sali dodecammonicati e sali luteo-cobaltici di Frémy

Si formano dalla ossidazione diretta dei sali cobaltosi ammoniacali, e piuttosto col processo indicato da Braun, che ora descriveremo.

Si prende una soluzione di solfato o di cloruro di cobalto, e gli si aggiunge del sale ammoniaco in polvere, poscia dell'ammoniaca, e si dibatte vivamente. Se ne ha un liquido bruno cupo, a cui si aggiunge del perossido di piombo, e si scalda moderatamente per mezz'ora. Si filtra, e se ne ha un liquido di un bel giallo rossigno cupo, talvolta di un giallo d'oro, contenente una mescolanza di sali dodeca- e dodecammonicati, e quanto in grado predominio, non quanto sale allorquando si aggiunge molto di sale ammoniaco e di perossido. Soprassaturando con acido cloridrico, dopo a termine di 12 a 48 ore (secondo il grado di concentrazione e l'ossidazione più o meno inoltrata) il cloruro luteo-cobaltico in begli aghetti, ed in forma di una polvere cristallina di colore giallo. Se, in cambio di saturare coll'acido cloridrico, si prende il liquido filtrato ed anche caldo, e fortemente ammoniacale, e gli si aggiunge una soluzione concentrata di pirofosfato di soda: nel raffreddare si depone il fosfato luteo-cobaltico in pagliuole cristalline splendenti di un bel giallo d'arancio.

I sali di cobalto dodecammonicati si producono quando in altro modo.

1° Quando si espongono all'aria soluzioni diluite dei sali di cobalto ammoniacali.

2° Quando si trattano con poc'acqua i sali di xanto-cobaltico, dal liquido bruno ottenuto, dopo più giorni si depongono cristalli gialli.

3° Quando si aggiungono degli acidi diluiti alle soluzioni brune (sali solfo-cobaltici), derivanti dall'azione dell'ossigeno in eccesso sui sali ammoniaco-cobaltici.

4° Quando si fanno bollire con ammoniaca i sali rosso-cobaltici.

5° Quando si fanno bollire i sali xanto-cobaltici con ammoniaca e sale ammoniaco, e in questo caso si opera nel modo seguente: si prende una soluzione concentrata di un sale xanto-cobaltico, a cui si aggiunge quantità uguale di sale ammoniaco e dell'acido cloridrico della densità di 1,19°; si tiene al calore di 60° per alcuni giorni, e la trasformazione in sale luteo-cobaltico è compiuta. Vi ha un poco di sale decammonicato;

6° Quando si pone al calore una miscchianza delle soluzioni concentrate di xantonitrato e di solfato ammoniaco con acido cloridrico comune, se cambio di solfato ammoniaco ed acido cloridrico si può adoperare cloruro di ammoniaca ed acido solforico.

Questi sali hanno spesse volte un bellissimo giallo; altre volte sono di un giallo brunaccio. Cristallizzano con facilità, sono piuttosto stabili e resistono per certo tempo all'azione decomponente dell'acqua in ebollizione. Sono più solubili nell'acqua che i sali rosso-cobaltici, e le loro soluzioni appaiono di un giallo brunaccio. Resistono agli acidi, ma si decompongono scaldandoli con acido solforico.

Coi principali reattivi si comportano come segue:

Potassa. — Non danno precipitato, ma scaldando la soluzione a bollitura si depone sesquiossido di cobalto e si svolge ammoniaca.

Ferrocianuro di potassio. — Precipitato giallo, non cristallino.

Ioduro di potassio. — Precipitato giallo.

Bicloruro di platina. — Precipitato giallo cristallino.

Solfidrato d'ammoniaca. — Precipitato nero.

Cloruro luteo-cobaltico, $Co^2Cl^6,12AzH^3$. — Si forma durante l'ossidazione all'aria di una soluzione ammoniacale di protocloruro di cobalto, a cui si aggiunge in larga dose del sale ammoniaco polverizzato. Braun lo preparò soprassaturando coll'acido cloridrico il liquido derivante dall'ossidazione del nitrato xanto-cobaltico col mezzo del perossido di piombo (vedi più addietro), nel giorno seguente il cloruro luteo-cobaltico si era deposto.

Meglio l'ottenne scaldando per 20 a 70°, in recipiente robusto e ben turato, una miscchianza di 15 p. di cloruro di cobalto cristallizzato, altrettanto di sale ammoniaco e di permanganato di potassa, e 5 p. ½ di ammoniaca concentrata. Se ne ha una soluzione di colore arancio, e una pastura nera di perossido di cobalto e di manganese, con cristalli mammellonari di cloruro luteo-cobaltico, che, aggiunti a quelli ritratti dalla soluzione, compongono il 71 per 100

della quantità teorica. Si può anche adoperare nella preparazione 1 p. di bicromato di potassa in cambio di 15 p. del permanganato, ovvero ossidare in cannella chiusa il percloruro di cobalto con sale ammoniaco ed ammoniaca.

Purificato per cristallizzazione è in lunghi aghi, di colore arancio bruno, del peso spec. di 1.7016, mentre i cristalli sono prismi orterombici ($mm = 112°16'$, Dana). Sono facilmente solubili nell'acqua calda, d'onde si depongono per raffreddamento in maggior parte, dalla soluzione acquosa il sale è riprecipitato, senza alterazione, dall'acido cloridrico e dai cloruri alcalini. Bollito con soluzione acquosa di ammoniaca, si decompone lentamente, con formazione di sale ammoniaco e ossido bruno di cobalto, il quale, stando a Fremy, sarebbe sesquiossido di cobalto, per opinione di Genth e Gibbs sarebbe l'idrato $Co^2O^3.3HO$, per avviso di Mills sarebbe l'ossido Co^3O^4. Se si ottiene puro un ossido inferiore, quando si scalda a 100° in cannella chiusa. Si combina con cloruri di platino, d'oro e di stagno.

Il *cloroplatinato*, $Co^2Cl^6.12AzH^3 + 3PtCl^2 + 6HO$, precipita, mescolando le soluzioni concentrate dei due sali, in aghetti di un giallo arancione. Quando le soluzioni sono diluite si depone in aghi di un giallo schietto con 21 atomi di acqua di cristallizzazione, e che sono clinorombici ($mm = 107°10'$, $pk^1 = 114°15'$, Dana).

Il *cloroaurato*, $Co^2Cl^6.12AzH^3 + 2AuCl^3$, è un precipitato giallo, in forma di piccoli grani cristallini.

Bromuro e iodure luteo-cobaltici. — Sono due precipitati gialli, che si formano quando si versa bromuro o iodure di potassio in una soluzione luteo-cobaltica. Si sciolgono appena nell'acqua fredda, discretamente nella calda, d'onde si separano in cristalli di un giallo bruno per evaporazione.

Cobalticianuro luteo-cobaltico,

$$Co^2Cy^6.12AzH^3.HO$$

Precipita in cristallini romboico-obliqui, microscopici, di colore carnicino-gialliccio, quando si versa del cobalticianuro di potassio nella soluzione di un sale luteo-cobaltico.

Ferricianuro luteo-cobaltico. — Precipitato giallo d'arancio, in cristallini microscopici, avente la forma del precedente.

Ossido luteo-cobaltico. — Si decompone coll'acqua di barita il solfato luteo-cobaltico, e l'ossido rimane disciolto in giallo bruno con reazione alcalina. Assorbe l'acido carbonico dall'aria quando si pone a evaporare in guisa, svolgendo ammoniaca e depositando una polvere nera.

Nitrato luteo-cobaltico. — È in lamine cristalline, di colore arancione, le quali, purificate per cristallizzazione, appaiono quadratiche ($b.b = 110°30'$, $b.b = 152°54'$). Si formano dal nitrato di cobalto ammoniacale per via di ossidazione.

Solfato luteo-cobaltico, $Co^2SO^4.12AzH^3 + 3HO$ secondo il Fremy, $4HO$. — Si ottiene, mista col cloruro, da una mescolanza di solfato ammoniacale di cobalto e di cloruro, messi con sale ammoniaco polverizzato ed in grande eccesso, e lasciando all'aria. Si raccoglie la massa cristallina depositata sul fondo del recipiente, si scioglie nell'acqua calda, si filtra, si concentra con qualche goccia di acido solforico e si tratta con solfato di argento, si filtra di nuovo, si concentra, ed il sale cristallizza. Anche facendo agire l'ammoniaca, in eccedenza ed a caldo, sul solfato purpureo-cobaltico, si ha del solfato luteo-cobaltico.

È in cristalli di un colore giallo d'arancio, isomorfi con quelli del cloruro luteo-cobaltico, nei quali possono cristallizzare in qualunque proporzione. Sono prismi orterombici ($mm = 120°36'$, $pk^1 = 88°44'$). Nell'aria secca e nel vuoto perdono $4HO$.

Carbonato luteo-cobaltico. — Il carbonato neutro, probabilmente della formola

$$Co^2(CO^3)^3.12AzH^3 + 7HO,$$

si prepara operando la decomposizione del cloruro luteo-cobaltico col mezzo del carbonato d'argento, e facendo la soluzione a evaporare sotto campana in modo che l'aria non vi abbia ingresso, perchè si avrebbe cristallizzato insieme col bicarbonato della stessa base. È in cristalli orterombici ($mm = 116°50'$, $pk^1 = 114°16'$, Dana).

Entro soluzione del carbonato neutro facendo gorgogliare una corrente di anidride carbonica, si ha l'assorbimento del gas, e la posatura di aghi cristallini di un rosso bruno, clinorombici ($mm = 85°54'$, $pm = 104°20'$, $pk^1 = 74°44'$, $pk^2 = 130°50'$, Dana). Formola

$$Co^2(CO^3)^3.CHO^2.12AzH^3.5HO.$$

Fosfato luteo-cobaltico. — Il fosfato sodico versato in soluzione concentrata nel cloruro luteo-cobaltico fornisce una polvere cristallina gialla, poco solubile nell'acqua fredda, solubile negli acidi diluti, decomponibile a caldo dalla potassa concentrata. Formola, secondo Braun: $12AzH^3 + Co^2O^3 + Ph^2O^5$.

Col fosfato di sodo non apparisce precipitato nel cloruro luteo-cobaltico, nel primo atto del miscolanza, ma a termine di un certo tempo si depongono cristallini piumosi, di colore giallo arancio, non mutabili interamente nell'acqua fredda, e della formola (Braun) $3(12AzH^3, Co^2O^3) + 4Ph^2O^5 + 14HO$. Sottoposti alla calcinazione, fornirebbero un residuo, il quale, stando al suddetto, corrisponderebbe per la composizione al fosfato di soda di Fleitmann ed Henneberg, e perciò avrebbe la formola $5CoO + 4Ph^2O^5$.

Pirofosfato luteo-cobaltico, $3(12AzH^3, Co^2O^3) + 5Ph^2O^5 + 40HO$ (Braun). — Precipita immediatamente dalla soluzione del cloruro luteo-cobaltico,

allorquando vi si sopraffonde una soluzione di pirofosfato di soda. È in laminette cristalline, sottili e leggiere, di colore roseo, insolubili nell'acqua fredda e calda.

Il cloruro luteo-cobaltico può essere un buon reattivo per iscoprire l'acido pirofosforico.

Cromato luteo cobaltico. — Si ha per doppia decomposizione. È un precipitato giallo, che si scioglie nell'acqua calda, d'onde cristallizza per raffreddamento. È isomorfo col cloruro.

Ossalato luteo-cobaltico, $Co^2(C^2O^4)^3,12AzH^3 + 4H^2O$. — Si prepara col cloruro luteo-cobaltico e l'ossalato di ammoniaca. È in aghetti microscopici, di un giallo arancio, insolubili nell'acqua fredda, solubili nell'acido ossalico ed efflorescenti.

Sali ossicobaltici pentammoniati o sali di ossicobaltiaca, di Fremy

Si ottengono in generale esponendo all'aria dei sali di cobalto ammoniacali, finchè il liquido, che dapprima si fa rosso, passa al bruno e indi si copre di una crosta cristallina, questa è di sale ossicobaltico. Sono di colore verde oliva, poco solubili nell'ammoniaca, ed hanno per caratteristica di svolgere ossigeno con effervescenza quando si bagnano d'acqua fredda, e meglio se di bollente, formando un liquido molto ammoniacale, e deponendo un sottosale verde, a base dell'ossido intermedio Co^3O^4.

Cloruro ossicobaltico pentammoniato. — Si trova in soluzione nel cloruro di cobalto ammoniacale, dopo che fu lasciato esposto all'aria per un certo tempo; per conseguirlo si satura di sale ammoniaco la soluzione (Fremy).

Nitrato ossicobaltico pentammoniato,

$$CoO(AzO^5)^3,5AzH^3 + H^2O.$$

Si va raccogliendo in crosta cristallina o bruna sulla soluzione di nitrato di cobalto ammoniacale lasciata all'aria. È un sale deliquescente e si decompone nell'aria umida. Scaldandolo fino a 200° scoppia, svolgendo ammoniaca, acqua, vapori rutilanti, e formando un residuo di Co^3O^4. È decomposto a freddo dall'acido solforico, che ne svolge ossigeno, dall'acido solforoso, che si trasforma in solforico, dall'acido cloridrico (a caldo) con imprigionamento di cloro e formazione di cloruro di cobalto e di sale ammoniaco, dall'acido solforico, che ne svolge ossigeno e ne precipita solfuro nero di cobalto, dalla potassa caustica, che ne svolge ossigeno (a freddo) ed ingenera un liquido bruno, il quale, per poco che si scaldi, produce ammoniaca e sesquiossido di cobalto.

Solfato ossicobaltico pentammoniato,

$$CoO,SO^3,5AzH^3 + {}^5/_2H^2O.$$

Si versa ammoniaca liquida entro bottiglie e vi si gettano de' cristalli di solfato di protossido di cobalto, che vi si disciolgono lentamente; si toglie di tempo in tempo il turacciolo perchè l'aria possa rinnovarsi in modo da riuscire ad una ossidazione molto lenta, e da impedire qualunque innalzamento di temperatura. La soluzione si copre di cristalli voluminosi di solfato ossicobaltico, che sono prima di un bruno d'oliva non deliquescenti.

Cobaltammoni. — I cobaltammoni rispondenti alle diverse cobaltammine non furono ottenuti, fino ad ora, in istato libero. Braun tentò di estrarli dai sali purpureo- luteo- e xanto-cobaltici, valendosi dell'amalgama di sodio, ma non riuscì che ad effetti di riduzione.

COBALTINA (sin. *Cobalto grigio*, *Cobalto splendente*, *Cobalto solforato*, *arsenicale*, *Cobaltite*) (*chim. min.*). — È uno dei più belli minerali conosciuti. I suoi splendidi cristalli, talora di sorprendente nitidezza e regolarità, sono monometrici, emiedrici, ed offrono le forme del pentagono-dodecaedro, dell'icosaedro, dell'emiottaedro, più raramente dell'ottaedro e del cubo, con perfetto isomorfismo coi cristalli di pirite. Sfaldatura esaedrica. Durezza 5,5, peso specifico 6...6,3. Lucentezza metallica. Color bianco argentino tirante al rossiccio; polvere grigio-nerastra. Al cannello, scaldata in tubo chiuso, non si altera; ma in tubo aperto svolge acido solforoso, e produce un sublimato cristallino di acido arsenioso sulle pareti fredde del tubo medesimo. Al fuoco diretto svolge solfo e arsenico e si riduce in globulo nero magnetico. Col borace dà le reazioni del cobalto. È attaccabile a caldo dall'acido nitrico.

I *Varietà di Skutterud*, analisi di Stromeyer. II. *Varietà di Siegen*, analisi di Schnabel. III. *Varietà di Siegen* (detta *piumosa*), analisi di Hardingsfeld.

	I	II	III.
S	20,08	19,10	19,08
As	43,46	44,75	43,14
Co	33,10	29,77	9,62
Fe	3,23	6,38	24,09
Sb	—	—	1,04
Cu	—	—	2,35
Ganga	—	—	0,52
	99,87	100,00	100,75

Si può riguardare la cobaltina come l'associazione poligenica della pirite di cobalto (bisolfuro) con i sesquiarsenuri di cobalto e di ferro, e con solfuro di arsenico. Trovasi nelle miniere di Tunaberg, Riddarytte, Hohansboe, in Isvezia, dalle quali si ottennero magnifici esemplari; di Skutterud in Norvegia, di Siegen nella Westfalia, e di Botallack pr. St. Just in Cornovaglia. Se ne ricava porzione considerevole dello smalto (smaltino) del commercio, adoprato nella decorazione delle porcellane, ecc.

COBALTO, $\overline{Co}$=59 (*chim. gen.*). — Il nome di cobalto deriva da *Kobalt*, *cobalus*, nome di quello d'un genio maligno che i minatori tedeschi credevano dimorasse nelle miniere, ed era distinzione d'ingannarli facendo che i colpi dei loro picconi non battessero che sopra materiali di poco valore.

Per lungo tempo i minerali che lo contengono rimasero abbandonati o furono gettati via come inutili affatto, se non che, nel 1540 un vetraio alemanno, Schnever avendone commisto cogli ingredienti del vetro che fabbricava ed ottenutone un bellissimo colore azzurro, fece manifesto come se ne potesse trarre un partito vantaggioso. La notizia di tale scoperta essendosi divulgata in Olanda, gli Olandesi tosto se ne giovarono, fabbricando del vetro azzurro e costruendo molini per macinarlo e smerciarlo come materia colorante.

Fu solo nel 1733 che Brand ebbe libero il metallo, sebbene non riuscisse a conseguirlo puro.

Il cobalto metallico fu riconosciuto in certe meteoriti, ma in proporzione minima, cioè da 0,2 ad 1 per 100, in lega col ferro e il nichelio. In natura si trova in istato di arseniuro di cobalto (smaltina), di solfoarseniuro (cobaltina o cobalto grigio), di solfuro cobaltico, di solfuro nichelifero (cengenite), di ossido, di arseniato e di solfato, e questi tre accompagnano l'arseniuro, il solfoarseniuro ed il solfuro ed anzi ne coprono la superficie. I minerali di cobalto sono più frequenti in Sassonia, Boemia, Prussia e Svezia che altrove.

Preparazione del cobalto metallico. — Diversi sono i processi indicati dagli autori per l'ottenimento del cobalto in stato libero. — 1° Si riduce qualche ossido del cobalto col mezzo del carbone ed a temperatura elevata. La riduzione avviene più facilmente che non avrebbe del ferro da' suoi ossidi, ma il metallo conseguito rimane fragile, contenendo del carbonio, ha l'aspetto spugnoso, il colore grigio pagliarino splendore metallico col brunitoio e può essere fuso in forma di regolo. 2° Si fa passare una corrente d'idrogeno sopra uno degli ossidi di cobalto, e il metallo rimane ridotto. Se la temperatura non fu troppo elevata, il metallo appare nerastro e piroforico, simile al ferro che si ottiene in modo consimile, di modo che pigliando fuoco venendo al contatto dell'aria, se il calore raggiunse un grado maggiore, in allora non manifesta più le qualità piroforiche. 3° Si calcina in crogiuolo coperto l'ossalato di cobalto, che si riduce in metallo libero ed in anidride carbonica. Operando coll'ossalato coperto da uno strato di vetro polverizzato, ed a temperatura bastevolmente elevata, il metallo si liquefà, e si raccoglie in regolo nel fondo del crogiuolo. È Lewis Thompson, avendo mamiscato l'ossido di cobalto derivante da diverse parti e formato come pure l'ossido per mezzo il cobalto metallico), si accertò che neppure uno dei saggi ricevuti era privo d'impurezze, le quali salivano al 5 per 100, e consistevano in allumina, silice, ferro, rame, manganese, calce, magnesia, arsenico e fosforo, laonde avendo tutto venne cercando un metodo per ottenere l'ossido puro di materia eterogenea, d'onde poi ricavare il metallo libero. In altro luogo si esporrà come conseguisse l'ossido puro (vedi COBALTO ESTRAZIONE DEL, *chim. metall.*) qui si descriverà il metodo seguito per la riduzione metallica dell'ossido. Mescolò 2 p. dell'ossido suddetto con 1 p. di bitartrato di potassa puro, e collocò la mescolanza in crogiuolo brasciato con polvere di carbone, coprendo la brasciatura di 25 millimetri di grossezza, indi un coperchio sul crogiuolo, e poi calcinò per 6 ore continue, in forno da acciaio, alla più alta temperatura possibile. N'ebbe un regolo metallico, duro e fragile, del peso specifico di 8,43, di colore del bismuto, e magnetizzabile come l'acciaio, con 4 per 100 di carbonio. Per decarburarlo lo ruppe in pezzetti, lo collocò con un flusso speciale in crogiuolo brasciato con allumina pura, e su cui lutò il coperchio e calcinò per otto ore in forno da acciaio. Il flusso componevasi di 2 p. di ossido di cobalto puro ed 1 parte di borace ridotta mediante in fritta, indi polverizzati. Il metallo ottenuto sebbene privo di carbonio, tuttavolta conteneva 2 per 100 d'impurezze, consistenti in boro ed in allumina, d'onde si formarono anche borico ed allumina.

Può dirsi adunque che il cobalto chimicamente puro non sia pervenuto conseguito, se non lo fosse quello conseguito col metodo elettro chimico e che fu descritto dai Becquerel padre e figlio. Avendo essi sottoposto alla corrente elettrica debole ma protratta lungamente una soluzione di cloruro di cobalto, a cui avevano tolta la reazione acida con un poco di ammoniaca o di potassa, e ebbero all'elettrodo negativo il metallo, deposto in piccoli tubercoli coerenti ed a strati uniformi, di colore bianco splendente, ma che cadeva alquanto nel grigio del ferro, duro fragile, e che scaldato in corrente d'idrogeno acquistava una grande malleabilità tanto da potersi lavorare agevolmente. Facendosi deporre dal bagno entro stampi di forma speciale, ebbero in verghe ed in medaglie che possedevano lo stato magnetico permanente. Notarono poi che nel caso in cui la soluzione di cloruro di cobalto conteneva del piombo, del manganese e del ferro, il piombo ed il secondo si deposero in parecchi sull'elettrodo positivo, mentre il ferro rimase per la massima parte nelle acque madri.

Proprietà del cobalto. — È un metallo di un grigio chiaro di acciaio, con cadenza al rosso, ma quando è puro mostra il bianco splendido dell'argento. Ha frattura granosa fine, ed è alquanto malleabile

quando sia scaldato al rosso scuro. Ma, senza fallo, la durezza, il colore grigio, la poca malleabilità indicati nei Trattati anche moderni si riferiscono al metallo carburato, e non al cobalto puro, dacchè Lewis Thompson si assicurò che, quando fu privato del carbonio per mezzo del fluoro riduttore, così di sopra, è di un bianco lucente argenteo, pendente al giallo, molto più dell'acciaio, e talmente malleabile, che potè essere ridotto in una lamina di 30,4 cent. di lunghezza, 25,4 cent. di larghezza e neppure 3 mill. di grossezza. Anche Bacquerel ne notò la malleabilità per quello ottenuto con pozzatura elettrica, dopo che fu calcinato in atmosfera d'idrogeno. Per essere fuso ha bisogno di temperatura elevatissima, quasi come il ferro puro, e il suo punto di fusione si crede che stia fra quello dell'oro e del ferro, rispetto al quale si mostrò di maggiore tenacità. Valenciennes, avendolo fuso entro crogiuolo di magnesia con entro un crogiuolo di piombaggine, ne ebbe un regolo avente l'aspetto del ferro, e più duro di questo.

Regnault ne determinò il calorico specifico in 0,10696, calore la quale, moltiplicato per 58,8 (peso pel suo peso atomico), riuscì a 6,28, conforme alla legge di Dulong e Petit.

La sua densità fu trovata da Berzelius = 8,513, da Lampadius = 8,7, da Wiedemann = 8,68. Thompson la riscontrò di 8,43 pel cobalto con 4 per 100 di carbonio, e di 8,754 pel cobalto quasi puro, cioè con 2 per 100 di boro e di alluminio. Rammelsberg osservò che, quando fu ridotto dagli ossidi col mezzo dell'idrogeno, la densità variò in nove esperienze da 8,132 a 9,495, di onde la media 8,957.

L'arsenico e il manganese lo indoliscono e rendono fragile, e così opera il carbonio. In contatto della calamita acquista le qualità magnetiche, ed è riferito che arroventandolo, alcuni dicono che lo fa meno del ferro, ma Thompson pel cobalto puro assevera che può diventare magnetico con pari intensità, e poco prima, di quello che si abbia pel ferro. Una tenue proporzione d'arsenico gli toglie la facoltà di renderlo magnetico.

Quando sostenuto un alto grado di calore in ambiente inalterato all'aria e nell'acqua a temperatura ordinaria, e ciò pure a tuttavia di più giorni, a calore rovente si ossida con lentezza, al calore candente arde con luce rossa e dà ossigeno all'ossido $Co^{3}O^{4}$. Gli acidi diluiti, compresi gl'idracidi, lo sciolgono a poco a poco, scaldando, e producono soluzioni di protossido di cobalto di un bel colore roseo; la reazione succede più facilmente se vi concorre l'acido nitrico che fa da ossidante. Facendovi passare sopra una corrente di vapore d'acqua e mantenendolo al rovente, se ne appropria l'ossigeno e rende libero l'idrogeno.

Notammo di sopra che il cobalto ridotto dall'ossalato a poco calore col mezzo dell'idrogeno sia piroforo, ora aggiungiamo che la sua combustibilità diventa maggiore quando sia mescolato precedentemente coll'allumina.

Si combina direttamente coi principali metalloidi, e forma dei composti di varii gradi di combinazione. Similmente fa lega coi metalli facilmente, ed essi, quando è associato con taluno di essi, la separazione totale non è poi difficile, ed in ispecie se trattasi del ferro, del manganese, dell'arsenico e dell'arsenico.

Immerso nell'acido nitrico fumante, a acquista quello stato che dicesi di passività, ma lo conserva per breve tempo. Nickles trovò che può rendersi più durevole qualora si renda lievemente ossidato, tenendolo al fuoco finchè sia scaldato, e, caldo ancora, si tolli nell'acido.

Fu classificato da Thenard fra i metalli della terza sezione, cioè tra quelli che decompone l'acqua al calore rovente. Naturalmente appartiene alla famiglia del magnesio, del nicchelo, dello zinco, del cadmio, del ferro e del manganese, tutti bisolfuri e capaci d'ingenerare coll'ossigeno composti basici, indifferenti ed acidi, ed numerò fra di loro in certe combinazioni.

Berzelius ne determinò il peso atomico in 369, essendo l'ossigeno = 100, il che torna a 59, paragonandolo coll'idrogeno = 1. Regnault ammise 58. Schneider 60, Marguac, dall'analisi del cloruro, deduce varii numeri, compresi tra 58,64 e 59,2, Gibbs si attenne a 59, Dumas a 59 e 59,2, Rammelsberg dalle sue esperienze 58,74, e posteriormente 58,70, comunemente si adottò 59, in concordanza col determinazione primitiva di Rothoff, il quale ne aveva stabilito il peso atomico, desumendolo da quanto gli riuscì, con trasformare in cloruro un dato peso di protossido, e precipitare il cloro col mezzo del nitrato di argento.

COBALTO (estrazione del) (*chim. metall.*). — L'estrazione del cobalto dai minerali cobaltiferi è un operazione di non troppa facilità, non tanto perchè torna difficile l'attaccarli coi reagenti opportuni, quanto per la malagevolezza di separare il cobalto dai metalli che l'accompagnano, i quali sono l'arsenico ed il nicchelo sempre, e con questi il manganese, lo zinco non raramente. Varii metodi furono immaginati e descritti dai chimici per ridurre i minerali nella condizione di fornire il cobalto, ed altri può moltiplicare per la separazione composta del metallo cercato da quelli con cui rimane commisto, noi ci restringeremo a descrivere i principali, attenendosi in ispecie ai più moderni e provati.

Metodo di estrazione di Laugier. — Si prende l'arsenuro di cobalto e smaltino e si scioglie nell'acido nitrico ovvero nell'acido solforico e nel cloridrico, a cui si aggiunge una tenue quantità di acido nitrico, oppure si tornisce il minerale per separarne

buona parte dell'arsenico, che si sublima in acido arsenioso, e si scioglie in una degli acidi solforico o cloridrico. Si filtra la soluzione acida e si evapora quasi a secco, con che si deposita una quantità considerevole di anidride arsenicosa. Se decanta il liquido per separarlo dall'anidride, si diluisce con molt'acqua e vi si fa gorgogliare una corrente di gas idrogeno solforato, con che si deposita l'arsenico in misto di solfuro, insieme coi solfuri di rame, bismuto e ferro di stagno.

Si scalda il liquido filtrato a scacciare l'eccedenza dell'acido solfidrico ed a convertire il protossido di ferro (che è in soluzione) in sesquiossido, e gli si aggiunge, mentre è caldo, del carbonato di soda in eccedenza, affine di precipitare il cobalto e il nicelo in carbonati ed il sesquiossido di ferro. Si leva il precipitato e si dispersce in soluzione acquosa di acido oxalico, che deve essere in eccedenza. Si hanno per tal modo gli ossalati di cobalto e di nicelo mantenuti indissolubili dall'acido oxalico eccedente, mentre l'ossalato di ferro rimane disciolto. Si filtra, agli ossalati di cobalto e nicelo si aggiunge ammoniaca diluita. Stromeyer dice che deve essere concentrata; scaldando a mite calore in recipiente chiuso. Si filtra, si espone all'aria il liquido ammoniacale per alcuni giorni, si depone l'ossalato di nicelo combinato con un poco di ammoniaca, e quello di cobalto rimane disciolto. Svaporando la soluzione si ha quest'ossalato, il quale esposto all'aria, fornisce protossido, e in recipiente chiuso fornisce cobalto metallico. Perchè la separazione del cobalto dal nicelo sia più completa, si fa ridissolvere l'ossalato di nicelo nell'ammoniaca e si espone di nuovo all'aria, svanendo l'ammoniaca, l'ossalato di nicelo si torna a deporre, e lascia nel liquido un poco di ossalato di cobalto che deve trascurarsi con ed, conviene ripetere altre due o tre volte tale operazione.

Lewis Thompson, avendo anticipato ad esame il processo descritto, si avvide che l'idrogeno solforato non riesce a precipitare tutto l'arsenico dalla soluzione cobaltifera, quantunque succeda l'effetto nel caso in cui l'arsenico sia accompagnato con altri metalli, come pure si accorse che la supposta separazione del cobalto dal nicelo col mezzo dell'acido oxalico e dell'ammoniaca e l'esposizione all'aria, non si compie mai. Avendo sciolto i due ossalati nell'ammoniaca, e posta la soluzione a svaporare spontaneamente, trovò che lo possiamo fornivano tanto di nicelo quanto di cobalto, e il nicelo riscontrò nel liquido chiaro, dopo tre mesi da che era rimasto all'aria. Da ciò adunque apparisce che il processo di Langer è difettoso doppiamente, perchè non dà modo di precipitare tutto l'arsenico, perchè non dissolve mai completamente il nicelo del cobalto.

Processo di Berthier. — È una modificazione di quello di Langer. Sciolto il minerale, gli si aggiunge un sale di sesquiossido di ferro, e poscia del carbonato di potassa a piccole porzioni per volta, e sempre agitando, finchè continui a manifestarsi un precipitato bianco e bruniccio, in allora si filtra un poco del liquido e si saggia con un poco di carbonato di potassa, poichè deve precipitare in rosso, con che si ha certezza che il sale ferrico fu aggiunto in proporzione sufficiente per precipitare tutto l'acido arsenico. Se in dose del sale ferrico e quella del carbonato alcalino furono in lievi eccedenti, nel liquido rimangono il cobalto e il nicelo col bismuto ed il rame, e questi sono poi precipitati col mezzo dell'idrogeno solforato.

Processo di Liebig. — Si polverizza finamente il minerale arsenicale, se ne prende una parte e si aggiunge in piccole porzioni a tre parti di bisolfato di potassa e si fonde in crogiuolo di terra o di ferro. La massa, che dapprima è pastosa, deve essere scaldata sino a fusione tranquilla e che non dia più fumi di acido solforico, poichè deve rimanere secca dall'acido libero. Se così mentre è fusa si lascia raffreddare, si polverizza, si lascia con acqua.

Si sciolgono i solfati di cobalto e di potassa, mentre il ferro si ossida e l'arsenico resta indissolubile o in misto di arseniato di ferro e di nicelo e di solfoarsenito di nicelo. Per evitare che non rimanga del cobalto indissolubile in forma di arseniato, la volta è utile di calcinare il residuo con un poco di nitro e di solfato di ferro. La soluzione dei solfati di cobalto e potassa deve poi essere trattata coll'acido solfidrico, indi filtrata e precipitata col carbonato di potassa, che ne fa deporre carbonato di cobalto.

Processo di Wöhler. — Si prende una parte di minerale cobaltifero polverizzato, e si fonde in crogiuolo di terra coperto con 3 p. di carbonato di potassa e 3 p. di solfo, finchè i metalli del minerale siano convertiti in solfuri, e il solfuro di potassio sia pure formato acciò tenga combinato seco il solfuro di arsenico. Il calore dev'essere regolato in modo che il solfuro di cobalto non si fonda, ma rimanga in stato di polvere cristallina, perchè, qualora si fondesse, potrebbe interchiudere una parte del solfoarsenito di potassa, il quale non sarebbe poi tolto facilmente col mezzo dei lavacri. Si lascia con acqua più volte, affine di sciogliere il solfoarsenito alcalino, indi si tratta nuovamente con solfo e carbonato di potassa per trasformare altra porzione di arsenico in solfoarsenito solubile. Alcuni chimici preferiscono nella seconda calcinazione per solforare l'arsenico, di valersi di un misto di solfato di potassa e di carbone. Lavato di nuovo il solfuro di cobalto, si scioglie nell'acido nitrico, o nell'acido solforico misto ad acido nitrico, oppure si arrostisce e si scioglie nell'acido cloridrico o nel solforico, e poi si mescola con

versato d'idrogeno solforato nella soluzione se precipitano l'arsenico residuo, il bismuto ed il rame. Finalmente si separano il nicelio ed il cobalto col metodo descritto da Langer.

Lewis Thompson, volendo seguire il processo di Wöhler, consiglia di sciogliere dapprima nell'acido nitrico il minerale, di evaporare a secco la soluzione limpida, e calcinare il residuo fino al rosso vivo. Dopo ciò si deve mescolare con 4 a 5 volte il peso di fegato di solfo (fatto colla fusione al rosso scuro di una parte di solfo e 4 parti di carbonato di potassa), scaldare la mescolanza al rosso finchè si liquefaccia, tenerla così liquefatta per mezz'ora, colarla, rompere la massa in pezzettini, e di bollirla con acqua contenente un poco di potassa caustica. Il liquido si schiara col riposo: si ribolle il residuo con acqua pura, e si ripetono le acque e le bolliture fino al punto che il liquido limpido non dia più svolgimento di idrogeno solforato quando si assaggia con un acido. La parte nera, che non si scioglie, è composta principalmente di solfuro di nicelio e di cobalto, ed è priva di arsenico, antimonio, selenio e tellurio, se i lavori furono prolungati a sufficienza. Qualora il minerale non contenesse manganese e zinco, i due solfuri non saranno accompagnati da impurezze, per cui rimarrà intanto da separare il cobalto dal nicelio.

Processo di Wright per estrarre il cobalto dai residui dei minerali di rame. — Allorquando si trattano per via umida le piriti di rame arsenicali, rimane un liquido in grande copia, d'onde il rame fu precipitato, e che contiene parecchi metalli tra cui il nicelio ed il cobalto in buona quantità. Wright propose di mescolarlo colla calce idrata, o con residui della fabbricazione della soda, e con altre ingredienti capaci di precipitare i due metalli ed uno di essi, seccare il precipitato, mescolarlo con 30 a 40 p. di sabbia, 15 a 20 p. di residuo della fabbricazione degli alcali, 15 a 20 p. di carbonaglio di stearace, e qualora si possa, a materiali contenenti arsenico. Si riduce la mescolanza in forma di briquette e si scalda fino a fusione, si toglie la schiuma, si aggiungono nuove cariche di mano in mano, scaldando e schiumando, e finchè se ne abbia una certa quantità sul pavimento del forno. Si ottiene una specie di frutta che si può colare ed affinare, come si farebbe coi minerali cobaltiferi.

Se per estrarre il cobalto furono immaginati metodi diversi, di cui descrivemmo i principali, altri e più furono indi proposti e tentati per la facile separazione di esso dal nicelio, senza che, si può dire, si sia conosciuto uno dal quale siasi certi di conseguire risultati non dubbiosi. Imperocchè, scorrendo i trattati e le memorie dei chimici si trova che, mentre uno arriva i processi precedenti e mancano della sicurezza del proprio, secondato poi altri sperimentatori, che fanno conoscere di averne fatto prova e non riconosciuto di quella bontà onde era stato lodato dall'autore. Comunque sia, non ripugnamo nuovamente di accennare di tutti, notando i difetti che furono appuntati a ciascuno.

Separazione del cobalto dal nicelio secondo il metodo di Langer. — Ne parlammo di sopra, e ricordiamo soltanto le osservazioni critiche contrapposteglie da Thompson.

Separazione del cobalto dal nicelio secondo il metodo di Berthier e di Enrico Rose. — È fondato sul fatto e sulla supposizione che il cloro in una mescolanza degli ossidi di cobalto e nicelio trasformi ossi il cobalto in sesquiossido, mentre il nicelio rimarrebbe in protocloruro, d'onde si prime resterebbe indisciolto e si scioglierebbe il secondo. Thompson osservò in proposito, che per la riuscita della reazione converrebbe che il cobalto si trovasse col nicelio nella proporzione di due atomi per un atomo, caso difficile a fortuna, ed aggiunse che, avendolo sperimentato, riscontrò contaminamento del nicelio anche col cobalto.

Enrico Rose cercò di moderare tale processo, dovuto a Berthier, operando come segue.

Si fanno sciogliere i metalli ed i loro ossidi nell'acido cloridrico, si diluisce con acqua la soluzione, in guisa da avere 100 p. d'acqua per 1 p. degli ossidi, e poi vi si fa gorgogliare del cloro per più ore, sino a tanto che al di sopra del liquido rimanga un'atmosfera del gas che rimanga inassorbito. Indi vi si aggiunge carbonato di barite in eccesso, e si va sbattendo di tempo in tempo, continuando la digestione per 12 a 18 ore. La parte indisciolta consta del carbonato di barite in eccesso e di sesquiossido di cobalto. Si raccoglie su filtro, si lava con acqua fredda, e nel liquido filtrato, che è di puro colore verde, rimane tutto il nicelio, senza traccia di cobalto. Il precipitato si fa bollire con acido cloridrico, con che si scioglie il sesquiossido di cobalto, svolgendo cloro e convertendosi in protocloruro, e si scioglie pure la barite. Questa si separa valendosi dell'acido solforico, indi si precipita l'ossido di cobalto col mezzo della potassa. Perchè il cloro sia stato adoperato in larga misura e la fabbricazione del liquido sia riuscita convenientemente il carbonato di barite precede lento nel precipitare il sesquiossido di cobalto, il processo, a detta di Rose, conduce a risultati di perfetta esattezza.

Henry, avendo adoperato il bromo in cambio del cloro, ottenne gli stessi effetti indicati dal Rose.

Thompson, dal canto suo, dopo di averlo provato, lo rifiutò perchè non conducente alla reale separazione dei due metalli. Non qui ci faremo lecito di commentare, che la somma perizia del Rose nelle indagini analitiche, e la sicurezza onde affermò, pubblicandolo, che ramo proceso, ci guidano a supporre, non averlo

fare il Thompson sopramentato colla necessaria accortezza, e perciò non ottennero buoni risultati.

Separazione del cobalto dal nicchelo secondo il processo di Liebig — Si sciolgono gli ossidi misti dei due metalli con acido cloridrico e potassa, ovvero con cianuro di potassio puro; aggiunto alquanto di cianuro, si bolle la soluzione, che è di colore giallo-rosso, per espellere l'accedenza dell'acido cianidrico, con che il cobalticianuro di potassio formatosi da principio, è convertito in cobalticianuro; si aggiunge ossido di mercurio rosso in finissima polvere, mentre il liquido è caldo, con che precipita il nicchelo in istato di ossido e il cobalto resta disciolto; si filtra, si sopraneutralizza con acido acetico la soluzione, con che il cobalto precipita in istato di cobalticianuro di rame; si fa digerire a caldo finchè il precipitato di gialognolo diventa polverosa; si raccoglie, si lava, si secca, si calcina; si scioglie nell'acido cloridrico con un poco di acido nitrico, e si gorgogliare dell'acido solfidrico a precipitare il rame; si filtra, si espelle per ebollizione l'eccedenza dell'acido solfidrico, si precipita in fine il cobalto col mezzo della potassa.

Liebig mangiò secondo, quando si hanno i metalli sciolti in cianuro, di saturare la soluzione col cloro, e ridisciogliere con un alcali il cianuro di cobalto che si depone, sopratutto di nuovo col cloro e l'alcali, finchè si abbia in ultimo il nicchelo trasformato in composizione il cloro non cattura il cobalticianuro di potassio, che resta disciolto.

Winckler avrebbe migliorato il processo descritto, in quanto che, dopo di avere trasformato in cianuri gli ossidi dei due metalli e sciolti nel cianuro di potassio, li tratterebbe poscia con un amalgama di mercurio, formato con bollire dell'ossido di mercurio in eccesso nel cianuro dello stesso metallo. La soluzione dell'amalgama, versata in quella dei cianuri di nicchelo e di cobalto, farebbe precipitare il solo nicchelo in istato di protossido, mentre il cobalto rimarrebbe nella soluzione.

Separazione del cobalto dal nicchelo conforme al processo di Philips — Si sciolgono i due ossidi nell'ammoniaca e si aggiunge potassa caustica; il solo ossido di nicchelo sarebbe precipitato. Thompson si accorse che insieme col nicchelo precipita pure del cobalto in proporzione considerevole, fino quasi a metà del contenuto nel liquido, e però sarebbe un processo da lasciare in disparte.

Separazione del cobalto dal nicchelo conforme al processo di Lewis Thompson — Gli ossidi di cobalto e di nicchelo devono essere privati di arsenico, antimonio e piombo, allumina, silice e magnesia, e dalle materie organiche. Quando ciò sia, se ne prendono 2 p. e si sciolgono nell'acido cloridrico in lieve eccedenza e poi si aggiungono 6 p. ½ di cloruro di calcio ad uguale proporzione di calce ammoniaca e si scalda per insaccare l'acido cloridrico eccedente. Si diluisce in allora con 24 p. di acqua stillata, e poi si versa in bottiglia e si aggiungono 12 p. di sesquicarbonato di ammoniaca sciolto in 72 p. di acqua, e mesce agitando, si scalda a grado a grado fino ad ebollizione, e poi si lascia in quiete. Si forma un precipitato, che si raccoglie su filtro quando sopra con un bel raffreddata si lava con soluzione di sesquicarbonato di ammoniaca, raccogliendo i lavacri col liquido già filtrato; nel precipitato si contiene tutto il cobalto; nella soluzione tutto il nicchelo. Per estrarre poi il cobalto solo dal precipitato si può procedere per due vie: 1° si mingia nell'acido cloridrico, si evapora a secco, e poi si mesce con 1 p. a 1 p. ½ di clorato di potassa polverizzato e si calcina fino al rosso scuro, il cobalto è convertito in composizione, che rimane solo indissolubile quando si lavora la materia. 2° scalda il precipitato nell'acido cloridrico e ridotta a secco, si ripiglia con acqua, e si aggiungono 2 p. a 2 ½ di ossido di mercurio, si fa bollire, si raccoglie il precipitato, si lava, si secca, si calcina e si ha per rendere il solo ossido di cobalto.

Winckler, concedendo pure che la precipitazione del cobalto col mezzo del carbonato di ammoniaca e del cloruro di calcio, sia un fatto degno di essere considerato, tuttavolta non acconsente di concedere al processo di Thompson la preferenza al di sopra degli altri più noti, i quali reputa tali da divergenza antiporre.

Processo per la separazione del cobalto dal nicchelo, consigliato da Fischer — Si sciolgono i due ossidi in un acido (l'acido cloridrico p. e.) e si concentra la soluzione fino a piccolo volume, se risulta acida si neutralizza col sufficiente di potassa caustica, poi si aggiunge una soluzione concentrata di nitrito di potassa ed un poco di acido acetico; si lascia in quiete per due giorni e si filtra. Si mangia con altro nitrito il liquido filtrato affine di accertarsi che non produca più deposito. Si raccoglie il precipitato, che è di cobalto e giallo, si lava con una soluzione di un sale potassico (cloruro, solfato ed acetato), indi si ridisciogliere nell'acido cloridrico e si precipita colla potassa caustica. Fischer assicura che, mediante questo processo, si scopre il cobalto in un liquido che ne contenga un trecentesimo soltanto.

Processo per la separazione del nicchelo dal cobalto, indicato da Fleck. — Si abbia una soluzione ammoniacale di cobalto e nicchelo uniti e si lasci all'aria; le si aggiunga del solfuro di ammonio, e si scacci l'ammoniaca per evaporazione, si trattino i solfuri metallici, formatisi nel cianuro di potassio. Questo scioglie immediatamente il solo solfuro di nicchelo e lascia indissolubile il solfuro di cobalto. Ma perchè il processo riesca con sicurezza fa d'uopo

che l'esposizione all'aria della soluzione ammoniacale sia prolungata per un certo tempo, prima di versarvi il solfuro di cobalto almeno per 12 ore quando il cobalto è esposto. La concorrenza di un sale ammoniacale o del nitro contribuisce alla buona riuscita. L'esposizione all'aria giova perchè si formano ammiloammoni rosso-cobaltiche e purpureo-cobaltiche.

Nel caso in cui il nicchio sia privo di cobalto, il suo solfuro si scioglie in giallo nel solfuro ammonico e il liquido è limpido, se vi ha cobalto si trova proporzione, e non fu tenuto abbastanza all'aria, dal cobalto si scioglie e rende la soluzione di un bruno intenso.

Separazione del cobalto dal nicchio conforme al processo di Terrel. — Si fa la soluzione dei due metalli nell'acido cloridrico e si aggiunge ammoniaca lo stesso fino a ridisciogliere i due ossidi che erano precipitati nel liquido ammoniacale, calda ancora, si versa una soluzione di permanganato di potassa in quantità bastevole perchè rimanga colorato di viola per qualche minuto. Si scalda a bollitura per alcuni minuti, indi si ripiglia con acido cloridrico in lieve eccedenza, acidi si riduciniga l'eccesso di manganese che si era formato, si tiene il liquido per 25 minuti circa a blando calore, indi si lascia a sè per 24 ore all'incirca. Tutto il cobalto si depone nel frattempo coll'aspetto di una polvere cristallina di un bel rosso di viola, ed è cloruro rosso di cobalto. Si raccoglie su feltro e si lava a freddo, dapprima con acido cloridrico diluito, poscia con una soluzione di sale ammoniaco, e in ultimo con alcool ordinario. Il precipitato contiene 12,761 di cobalto metallico quando fu essicato a 110°, e ridotto col mezzo dell'idrogeno nasce formare del cobalto metallico puro.

Nella soluzione è rimasto il nicchio; si fa bollire per mezz'ora l'eccesso di lavacro, si sopraccarica con ammoniaca, si aggiunge di nuovo del permanganato di potassa in lieve eccedenza e si fa bollire, il nicchio che rimane nel liquido filtrato può precipitarsi lo stato di solfuro.

Se insieme col nicchio e col cobalto si fosse trovato del manganese, si comincia a trattare il liquido ammoniacale con una quantità conosciuta di permanganato di potassa e si scalda a ebollizione, rimane precipitato tutto il manganese, si quello del permanganato, che quello che accompagnava i due metalli. Si raccoglie l'ossido di manganese su feltro e poi si calcina, deducendo dal peso dell'ossido rosso ottenuto il manganese derivante dal permanganato.

Si potrebbero adoperare eziandio gl'ipocloriti alcalini in cambio del permanganato, poichè precipitano completamente il manganese dalle soluzioni ammoniacali senza far deporre nè il nicchio nè il cobalto. In allora, filtrando, mescolando il liquido con acido cloridrico e aggiungendo nuovo ipoclorito, il cobalto si può deporre per intero in istato di sesquiossido rosso, ma la sua precipitazione si fa lentamente e non è compiuta che a termine di parecchi giorni.

Separazione del cobalto secondo un nuovo metodo di Winkler. — I due metalli devono essere in istato di cloruri neutri, loro si aggiunge del cloruro ferrico, privo di cloruro ferroso, poi si aggiunge dell'ossido di mercurio che fa precipitare il ferro insieme coll'acido arsenico o col fosforico se ve ne ha. Si toglie dalla soluzione anche l'acido solforico col mezzo del cloruro di bario, indi si determina il cobalto valendosi del permanganato di potassa. Tutto il cobalto precipita in istato di ossido, ed il nicchio rimane disciolto, purchè non vi si trovi oltre al doppio del cobalto. In tal caso si dovrebbe dapprima precipitare il cobalto col nitrito di potassa.

COBALTO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEL) (*chim. anal.*) — Il cobalto formando sali di protossido e di sesquiossido, ha reazioni e diverse e comuni alle due classi dei sali, secondo il modo di operare, ma tali per sempre, che poi loro compimento può essere distinto dagli altri metalli, e da quelli principalmente ai quali somiglia più davvicino.

Reazione per via secca dei sali di cobalto. — Tutti i composti del cobalto fusi col borace e col sale di fosforo (fosfato di ammoniaca) valendosi del cannello ferruminatorio e tanto nella fiamma interna quanto nell'esterna, producono un magnifico azzurro, contrassegno sequentissimo per poterlo discoprire. Similmente la tinta azzurra che trasfondo ad ambedue le hanno di modo di riconoscerlo da qualsiasi altro metallo. Se il minerale od il composto così esaminato contenesse in sopra o ferro o manganese con certa quantità di cobalto, nel primo caso si avrebbe una tinta verde nella fiamma esterna, e nel secondo una tinta violacea. Se il vetro formatosi si tenga nella parte riduttrice della fiamma, sparirà il colore prodotto dal manganese, e il vetro rimarrà con solo azzurro del cobalto, se trattisi del ferro, il colore passerà al verde bottiglia ed apparirà di un azzurro verdognolo.

I sali di cobalto, misti con carbonato di soda e arrovesciati sul carbone per mezzo della fiamma ferruminatoria, lasciano il cobalto ridotto in stato metallico e nella forma di una polvere grigia e magnetica.

Kraut e Schaper osservarono che, mentre nei trattati di chimica si assicura che tutti i fosfati, coi sali di cobalto, calcinati sul carbone, producono un vetro azzurro, nel fatto la cosa non risponde sempre all'asserto. Il fosfato biacidico formato con pochissimo di cobalto, una materia di colore rosso pallido, che si fa opaca, con più di cobalto il colorimento riesce violaceo, e di un violaceo azzurro. Il fosfato bisovacido si fa, anche con pochissimo cobalto, di un bel azzurro viola, ed è più fusibile dei sali corri-

quantunque di calce. Il fosfato barytico dà un azzurro più scuro, ma si fonde difficilmente. Il fosfato bismutico dapprima è di color azzurro, ma si stringe in una perla limpida, aggiungendo un poco di sale di cobalto rimane limpido, ma si colora di viola rosso; con più cobalto passa in azzurro viola, e l'acqua acida fosforica non fa impedimento a che si manifestino i segni caratteristici della specie. Il fosfato metastannico diventa azzurro viola. I fosfati trimetallici di calce, barite, stronziana si fanno grigi, solo il trimetallico si colora di azzurro, ma se vi ha pure fosfato trimetallico, il vetro si ma tra grigio.

Caratteri speciali dei sali di protossido. — I sali di protossido, solidi o idratati, sono comunemente di colore rosso, anche, oppure azzurri (U. Schiff). Quando siano cristallizzati passeggono spesso verso la tinta viola. Donath esaminò il cloruro di cobalto idrato, e verificò che può mutare di colore allorquando si scalda, senza che si disidrati, dacchè ottenne l'effetto anche a temperatura bassa. Il cloruro con 3 atomi d'acqua, mentre muta di forma, cangia eziandio di colore, e il cambiamento si può avere tanto nella soluzione diluita quanto nel sale anidro. Egli ne dedusse, che nel passaggio dal rosso all'azzurro il protossido di cobalto si trasforma in un isomero da cui si abbiano soltanto combinazioni azzurre, modificazione la quale non si effettua a caldo che per certo composti, ed anche a freddo per altri se il composto è basico, in tal caso succede più facilmente.

Le soluzioni diluite sono di rosso roseo, le concentrate o quelle che contengono un acido libero si dimostrano azzurre, ma diluendole passano al roseo. Per quanto siano neutre chimicamente, arrossano pur sempre lievemente il tornasole azzurro.

Calcinando a temperatura violenta i sali di protossido di cobalto, per lo più rimangono decomposti, e formano un ossido di ossido intermedio. L'ammoniaca tende a convertirli in sali di qualche cobaltammina.

Reazioni dei sali di protossido in soluzione. — La potassa caustica, versata in una soluzione di un sale di protossido di cobalto, vi forma immediatamente un precipitato azzurro, che è un sottosale o sale basico, insolubile in un eccedenza del reagente, e che stando all'aria passa al verde ed al azzurro grigio, sparto per formazione di sesquiossido, ma che, tenuto fuori del contatto atmosferico, si trasforma in idrato cobaltoso di colore rosso. Tale mutamento succede rapidamente quando si applica il calore, secondo che l'aria non rimanga, o rimanga esclusa. Aggiungendo potassa ad una soluzione di protocloruro, contenente una tenue quantità di sesquicloruro, formasi un precipitato che non volge al rosso, neppure scaldando a bollitura, e se contenesse acquista una tinta scura.

La soda agisce come discorrono della potassa.

L'ammoniaca versata in tenue quantità in una soluzione di protossido di cobalto vi induce un precipitato azzurro, che è un sale basico, e il quale, stando in digestione coll'ammoniaca fuori dell'aria, passa al rosso dell'idrato di protossido. Tale mutamento si compie con più lentezza che non ma con un alcali fisso. Se l'aria interviene, il precipitato diventa verde. Quando l'ammoniaca fu aggiunta in eccesso, il precipitato si ridisciolge e forma un liquido di colore rosso un po' brunoccio, il quale, se tengasi nell'aria, assorbe ossigeno e si fa più bruno, ma allora contiene de' sali di varie cobaltammine, ingenerate col concorso dell'ossigeno. Se la soluzione contenesse un sale ammoniacale, ma in tenue quantità, la potassa ne precipita idrato di sesquiossido di cobalto, ma se la fa aggiunta del cloruro ammoniaco, e, se la soluzione essendo acida, occorre molta ammoniaca per neutralizzarla, in allora la potassa non si induce precipitato.

Il *carbonato di potassa* e quello di soda producono nelle soluzioni cobaltose un precipitato rosso di sottocarbonato di protossido di cobalto, il quale, posto a bollire svolge acido carbonico e passa al viola, oppure, quando il carbonato eccede, muta all'azzurro. Se poi la bollitura si fa in contatto dell'aria, e per qualche tempo, il colore passa al verde.

I *bicarbonati di potassa e di soda* formano nelle soluzioni cobaltose neutre un precipitato rosso, con sprigionamento di acido carbonico, mentre il liquido conserva una tinta rosagna che non dilegua se non dopo lungo tempo. Il precipitato poi, stando a sè, si converte in un ammasso di cristalline rosse, i quali consistono di una combinazione di carbonato cobaltoso col bicarbonato alcalino. Talvolta pure il precipitato rimane compatto ed amorfo, ed in allora risulta da un misto di carbonato neutro di protossido di cobalto con una piccola quantità d'idrato del detto protossido.

Il *carbonato ammoniaco* induce un precipitato rosso di carbonato neutro di cobalto solubile in un'eccedenza del precipitante e nel sale ammoniaco, la soluzione ottenutane non soffre mutamento in contatto dell'aria.

Il *carbonato di baryta* non precipita, in generale, i sali cobaltosi a temperatura ordinaria. Facendolo digerire col solfato di protossido di cobalto a poco a poco le scompone, ma occorre un lungo tempo, e il liquido rimane quasi incoloro. Con una soluzione di cloruro non succede reazione a freddo, ma comincia e si compie mediante l'applicazione del calore, e tutto il cobalto rimane precipitato.

L'*acido solfidrico* non precipita i sali cobaltosi derivanti da un acido gagliardo, per poco che contengano una lieve eccedenza dell'acido. Qualora fossero neutri perfettamente, si avrebbe un principio

di precipitazione in nero bruno, la quale cessa subito che il liquido abbia acquistato la reazione acida. Con sali di acido debole, quale l'acetato, l'acido solfidrico, la precipitazione riesce assai più copiosa, e se la quantità del sale è piccola può riuscire completa, in guisa da averne il cobalto precipitato per intero.

I *solfuri* ed i *solfidrati alcalini* vi formano un precipitato nero bruno di solfuro di cobalto, insolubile in un eccedente del reagente.

L'*acido arsenico* nelle soluzioni cobaltose ingenera un lieve precipitato bianco rosaceo, dopo decorso un certo tempo, indi, a poco a poco il precipitato va crescendo finchè tutto il cobalto sia deposto. Tale precipitato è facilmente solubile nell'ammoniaca, meno facilmente nel carbonato ammonico. La soluzione ammoniacale, che è di colore rosso, stando all'aria, depone di nuovo, lentamente, l'arsenito di cobalto.

Il *fosfato di soda* fa nascere nelle soluzioni cobaltose neutre un precipitato azzurro di protofosfato di cobalto, solubile in rosso nella soluzione primitiva di cobalto, qualora desso sia in eccedenza. Se poi si faccia bollire il liquido in cui si ridisciolse il fosfato di cobalto, il precipitato ricomparisce, per ridisciogliersi nel raffreddare.

Col *cromato di potassa* si ha un precipitato rossobruno, solubile in un eccesso del precipitante. La soluzione ottenuta è di un verde di bottiglia, ma col tempo passa ad un bruno pallido, e produce coll'acido cloridrico un precipitato bianco-rosaceo, solubile nella potassa. Il solfuro di ammonio non precipita il cobalto quando è ossido in istato di ossidazione, anzi è qui da avvertire, che le reazioni, a descrivere e che descriveremo per sali di cobalto, non sono applicabili ai cobaltocianuri, perchè ivi le proprietà del cobalto si palesano grandemente modificate.

Il *ferrocianuro di potassa* produce un precipitato verde di ferrocianuro di cobalto, che passa indi al grigio, ed è insolubile nell'acido cloridrico, il *ferricianuro* produce un precipitato di un bruno-rossiccio, insolubile eziandio nel detto acido.

Il *perossido di piombo*, fatto digerire con un sale cobaltoso, ne separa quasi tutto il cobalto in istato di sesquiossido, e il calore accelera la reazione.

Le reazioni colla fiamma ferrosodica e il borace e il sale di fosforo, la non precipitabilità coll'acido solfidrico, le reazioni cogli alcali e in ispecie la soluzione rosa bruniccia che si ottiene coll'ammoniaca in eccesso, l'ossido il solfuro d'ammonio precipita una polvere nera, sono contrassegni bastevoli per distinguere il cobalto da tutti gli altri metalli.

Parecchie sostanze organiche fosse, ad esempio l'acido tartarico, impediscono la precipitazione del cobalto per opera degli alcali, ma non fanno ostacolo alla reazione del solfuro d'ammonio.

Caratteri dei sali di sesquiossido di cobalto. — Sono poco notabili e inclinano a convertirsi in sali di protossido. Quando si scioglie il sesquiossido idratato negli acidi forti, il liquido non tarda a decomporsi con sprigionamento di ossigeno, e caldo, ed intervenendo la luce diretta, la decomposizione succede più sollecita. La soluzione del sesquiossido nell'acido acetico è più stabile, e possiede un colore giallo cupo, ma basta la concentrazione e lo scaldamento perchè si formi del protossido. Volendo poi sciogliere il sesquiossido negli idrati, se ne hanno liquidi anche più alterabili che non sia negli acidi ossigenati, la soluzione nell'acido cloridrico, che è di un colore rosso bruno, manifesta un forte odore di cloro, e va trasformandosi in protocloruro.

Reazioni dei sali di sesquiossido in soluzione. — Diremo delle principali.

La *potassa* v'induce un precipitato nero d'idrato di sesquiossido di cobalto.

L'*ammoniaca* ne colora le soluzioni in rosso bruno, che poi non si vanno mutando all'aria.

I *carbonati di potassa e di soda* rendono verde la soluzione, con lieve posatura di sesquiossido.

L'*acido solfidrico* non v'induce precipitato, ma fornisce un torbido grigio biancheggiante di solfo che si depone, mentre il sesquiossido passa allo stato di protossido, e con ciò il liquido acquista il rosso che è proprio dei sali cobaltosi.

Il *solfidrato d'ammoniaca*, dopo di avere saturato l'acido libero della soluzione, ne precipita solfuro nero di cobalto.

Il *ferrocianuro di potassa* v'ingenera un precipitato verde, il *ferricianuro*, un precipitato rossobruniccio; l'*acido arsenico*, un lieve precipitato di arsenito di protossido di cobalto.

Ricerca del cobalto nei minerali e nei composti che lo contengono. — Per tale ricerca si fanno arroghiere i minerali cobaltiferi ed i composti insolubili (escluso i cianuri che fa d'uopo distruggere) nell'acido cloridrico o nell'acido nitrico, e si usano le reazioni indicate. Siccome poi torna difficile di separare il cobalto dal nichelio, quasi sempre associati nei minerali, e svelare il cobalto se ne tenui quantità, così si ricorre a mettere in opera o il processo di Stromeyer, o quello di Terreil, od un altro per conseguire la necessaria separazione, e così, avendo il cobalto da solo riconoscerlo con mezzi opportuni (vedi COBALTO [ESTRAZIONE DEL], chim. *metall.*)

Kobell avendo avuto occasione di cercare il cobalto nei minerali di Andreasberg, seguì il processo che siamo per descrivere: prese da 1 grammo a 2 grammi del minerale, lo sciolse nell'acido nitrico, e concentrò la soluzione fino a consistenza densa; poi aggiunse un poco d'acqua, e indi ammoniaca in modo da produrre una lieve reazione alcalina. Se filtra, e il liquido apparisce azzurro se

contiene del nicchio, e fornisce colla potassa un precipitato verde, il quale prende all'azzurrognolo se vi abbia del cobalto. Per iscoprire questo metallo si rende acidulo il liquido ammoniacale, si diluisce con acqua in abbondanza, vi si aggiunge del solfuro di potassa o poscia della potassa caustica, la quale produce un precipitato gelatinoso ad azzurro se vi ha del cobalto.

Se la soluzione ammoniacale è rosea contiene molto nicchio rispetto al cobalto, se verde molto cobalto col nicchio. Si può approssimativamente giudicare delle quantità rispettive dei due metalli, paragonando il colore della soluzione con quello di alcuni campioni che si tengono a bella posta, in cui sono proporzioni date e variate di nicchio e di cobalto.

Schoen si valse del solfocianato di sodio in soluzione concentrata come di un mezzo delicato per scoprire il cobalto. Quando vi si versa un sale di cobalto si formano aghetti di un bell'azzurro, solubili nell'acqua e nell'alcool, insolubili nel solfuro di carbonio. Occorre per l'effetto che la soluzione contenente il cobalto sia concentrata e neutra, il ferro, il rame, il manganese e il nicchio non impediscono la reazione.

Determinazione quantitativa del cobalto. — Il cobalto deve essere separato preventivamente dagli altri metalli e con uno dei mezzi descritti altrove (vedi COBALTO (ESTRAZIONE DEL), *alcuni metalli*), ovvero nella maniera che saremo indicata più innanzi, e lodi si precipita dalla soluzione calda valendosi della potassa caustica in eccesso. Allorquando il precipitato è divenuto roseo, si raccoglie su feltro, si leva con acqua bollente, e più volte, perchè cede difficilmente i sali solubili che tiene in aderenza, si secca, si introduce in crogiuolo e si calcina, come pure si calcina il feltro e se ne uniscono le ceneri all'ossido, nel crogiuolo. Durante la calcinazione succede assorbimento di ossigeno, onde si ha un ossido intermedio, che devesi poi ridurre in cobalto metallico, scaldandolo in canneto a bolla, al più forte calore possibile, e indirizzandovi una corrente d'idrogeno secco, seguitando a spingervi l'idrogeno finchè l'apparecchio sia ben raffreddato. Si può anche eseguire la riduzione entro lo stesso crogiuolo, valendosi dell'apparecchio che fu descritto da Henry per la clorurazione di certi metalli.

Se il protossido precipitato non avesse ceduto ai lavacri tutta la potassa e sali aderenti, farà d'uopo lavare con acqua il metallo, finchè si mantenga la reazione alcalina, indi seccare il metallo, ricalcinarlo in corrente d'idrogeno e quindi pesarlo.

Comunemente, nel caso indicato si trova che il peso del metallo diminuì del 2 per 100, tra quello che aveva prima di essere liberato dalla potassa, e quello che gli rimane dopo.

Se il cobalto fu precipitato dal solfato, anche ritenere traccie di acido solforico, e il metallo dopo la riduzione contiene del solfo in tenuissima quantità, a meno che il precipitato non sia stato bollito a lunga coll'eccedenza dell'acido.

Allorquando la soluzione del cobalto contiene dei sali ammoniacali la precipitazione non sarebbe completa, quantunque la potassa vi si trovi in eccedenza e si faccia bollire. Per riuscire nell'intento si adoprerà il *solfuro d'ammonio*, si laverà il precipitato con acqua in cui sia un poco di solfuro di ammonio, si seccherà col feltro, si brucierà il feltro stesso, e si scioglierà ogni cosa nell'acqua regia e nell'acido nitrico e poi si precipiterà colla potassa.

Avendosi il cobalto in combinazione colla non un acido facilmente volatilizzabile o decomponibile, come il nitrico, il cloridrico, l'acetico, e non vuol mescolanza di altra base fissa, si potrà evaporare a secco il liquido, e calcinare, e poi ridurre coll'idrogeno puro l'ossido intermedio di cobalto risultante dalla calcinazione.

Separazione del cobalto dagli altri metalli. — Per ciò che riflette la separazione del cobalto dal nicchio, che è la più malagevole, fu già trattato molto particolareggiatamente in COBALTO (ESTRAZIONE DEL), onde si rimanda il lettore al luogo citato, qui si darà delle maniere diverse onde si procede a disgiungerlo da parecchi de' metalloidi e dagli altri metalli, e specialmente da quelli con cui esso suole essere accompagnato nei minerali che lo contengono.

Quando si abbia sciolto il minerale o la combinazione contenente il cobalto in nitrico-acido, e il liquido sia leggermente acido, l'idrogeno solforato gioverà a separarlo dai metalloidi e metalli, che possono essere precipitati in solfuri dal detto idrogeno solforato, mentre esso non lo è. Tali sono il *rame*, il *piombo*, il *mercurio* lo *stagno*, il *bismuto*, l'*argento*, l'*oro*, il *platino*, l'*antimonio* l'*arsenico*, ecc., avvertendo tuttavolta che per l'arsenico non pare che coll'acido solfoarico si raggiunga appieno l'intento, come fu osservato da Lewis Thompson.

Col solfuro di ammonio potrà susseguentemente essere separata dai *metalli alcalini* e dai *metalli terroso-alcalini*, perchè in soluzione neutra o di reazione alcalina il cobalto precipita in solfuro nero, insolubile mentre gli altri metalli ora indicati non lo sono. In qui si deve notare che, qualora fosse da disgiungerlo dalla magnesia, farebbe d'uopo aggiungere del cloruro d'ammonio alla soluzione prima di versare il solfidrato d'ammoniaca, perchè senza tale precauzione, con cui si opera a mantenere la magnesia disciolta, il solfuro di cobalto ne trarrebbe seco una piccola quantità. Aggiunto il sale ammoniaco, si fa bollire finchè si svolga ammoniaca libera, e poscia si stilla a goccie il solfuro ammonico.

Separazione del cobalto dall'allumina. — Per se-

parare il cobalto dall'allumina si hanno parecchie maniere. Se neutralizzata con potassa la soluzione, qualora fosse di reazione acida, si aggiunge acetato di soda e si bolle per qualche tempo. L'allumina precipita in tal forma da potersi raccogliere su filtro e lavare con facilità, il cobalto rimane disciolto. Il precipitato di allumina si lava con acqua calda contenente un poco di acetato di soda, poichè coll'acqua pura si ridisciogliererebbe alquanto, e poscia volendo determinarne il peso, si ridisciolge nell'acido cloridrico, e si riprecipita col solfuro d'ammonio, dopo di avere neutralizzato l'acido coll'ammoniaca. Ebelmen Rose raccomanda questo processo di preferenza agli altri che si vedranno descritti.

Qualora si volesse separare l'allumina dal cobalto, valendosi della potassa in eccedenza, a ridisciogliere l'allumina, non si riuscirebbe nell'intento, perchè l'ossido di cobalto precipitato ritiene con forza un poco di allumina aderente. Nondimeno quando giovi di preferire l'uso della potassa, si calcineranno i due ossidi con idrato potassico in crogiuolo d'argento, e si ripiglierà con acqua la materia fusa. L'ossido di cobalto che rimane indisciolto potrà contenere un poco di potassa, ma è scevro affatto dall'allumina.

Altra maniera inoltre per separare il cobalto dall'allumina consiste nello sciogliere i due ossidi nell'acido tartarico e insieme nell'ammoniaca in eccedenza, indi versarvi del solfuro d'ammonio, che in tal caso precipita il solo cobalto in istato di solfuro, il quale poi si fa sciogliere nell'acido nitrico, indi si tratta convenientemente per determinarne la quantità. Circa all'allumina rimasta nell'acido tartarico, per ottenerla, si evapora a secco il liquido, si calcina, e se ne ha per residuo allumina pura. Se disciolta coll'allumina e il cobalto fosse stata altra base fissa, non precipitabile dal solfuro d'ammonio, questa resterebbe nel residuo della calcinazione, in allora l'allumina ne dovrebbe essere disgiunta, come fu esposto in ALLUMINA. Siccome poi la combustione dell'acido tartarico ha bisogno di un tempo molto lungo, per può sollecitarla, si può distruggere con un misto di clorato di potassa e di acido cloridrico, scacciare l'eccesso dell'acido e precipitare col solfuro d'ammonio l'allumina.

Anche il nitrito di potassa può servire a separare il cobalto dall'allumina, dacchè precipita solo il primo, in composto giallo, insolubile.

Per la separazione del glucino si procede con una delle maniere descritte per l'allumina, e il modo per l'itria, la zirconia si torna a gli ossidi di cerio, di lantano e di didimio. Riguardo all'ossido di cerio, la separazione si può anche conseguire adoperando il solfato di potassa, oppure l'acido ossalico, avendosi il liquido condito con ammoniaca in eccedenza.

Separazione del cobalto dal ferro. — A disgiungere il ferro dal cobalto si usa il solfuro d'ammonio. I due metalli sono precipitati in istato di solfuro; ma facendo digerire i solfuri nell'acido cloridrico diluito, quello di ferro soltanto si discioglie, mentre l'altro rimane indisciolto. E poichè una tenue quantità di solfuro di cobalto si suole disciogliere col ferro, così torna utile di riprecipitare il ferro dalla soluzione cloridrica, valendosi sempre del solfidrato di ammoniaca. Si riprende poscia il precipitato con acido cloridrico, può dilucido ancora, e il solfuro di cobalto (se ve n'era) resta indisciolto.

Per separare il ferro quando sia in istato di sesquiossido, può servire l'acetato di soda, come si dice per l'allumina, dapprima si scioglierà il solfuro di ferro o con acido nitrico, o col cloro, o con acido cloridrico e un poco di clorato di potassa, e si scaccia scaldando il cloro eccedente. Facendo bollire la soluzione coll'acetato di soda, il solo sesquiossido di ferro precipita, e va raccolto su filtro e lavato con acqua calda contenente un poco di acetato sodico. Si fa indi ridisciogliere nell'acido cloridrico, e si riprecipita coll'ammoniaca.

Dal liquido filtrato si fa precipitare poscia il cobalto valendosi del solfidrato di ammoniaca.

Una terza maniera per disgiungere il ferro dal cobalto consiste nel procurare che il ferro sia in sesquiossido, neutralizzare il liquido se non è neutro, mescerlo con cloruro ammonico in grande quantità, e poi aggiungere ammoniaca a poco a poco, finchè si formi precipitato di ferro, poscia compiere la precipitazione del ferro col mezzo del succinato di ammoniaca. Ma è questo un metodo che riesce a minore esattezza del precedente.

Il nitrito di potassa, stando allo Stromeyer, è pure un buon mezzo per separare il ferro dal cobalto, quando sono in soluzione, come si dice per l'allumina e il cobalto.

Separazione del cobalto dal manganese. — A separare il manganese dal cobalto, Terrel propose un processo che fu già descritto in altro luogo (vedi COBALTO, ESTRAZIONE DEL, a pag. 657), ora diremo delle altre maniere ricordate dagli autori.

Si può operare col solfuro d'ammonio e precipitare in solfuri i due metalli, e poi far disciogliere il solfuro di manganese col mezzo dell'acido cloridrico diluito, seguendo le indicazioni già date per la separazione del cobalto dal ferro.

Liebig si valse di un altra maniera. Precipitò le cassari col mezzo del cianuro di potassio i due metalli in soluzione, e fece ridisciogliere quello di cobalto in un eccesso del cianuro alcalino, anche una parte di cianuro di manganese si ridisciolse. Si filtra la soluzione, si scalda a bollitura, vi si aggiunge dell'acido cloridrico a goccie, in modo tuttavolta da non rendere acido il liquido, e si procede alla separazione del manganese dal cobalto con quello

del modo che s'indicò altrove per la separazione del nicchelo dal cobalto, quando esso venga in istato di cianuri (vedi pag. 656).

Il manganese poi, che non fu ridisciolto dal cianuro di potassio, dev'essere trattato per bollitura con acido cloridrico, finché svolgasi acido cianidrico, indi si precipita con carbonato di soda, e si unisce con quello che si depose dalla soluzione cianica in cui rimase disciolto il cobalto (1).

In quanto poi ai quali il cobalto e il manganese fossero in istato di cloruri, si evaporerà la soluzione, e quando sia ridotta in piccolo volume, si versa in crogiuolo di porcellana e si calcina al rosso non troppo intenso, indi, seguitando a calcinare, vi si farà affluire una corrente d'idrogeno secco, finché si sprigioni dell'acido cloridrico. Il cobalto è ridotto per questa via in metallo, il manganese resta in condizione di cloruro. Si ripiglia con acqua la materia già fredda e tenuta nell'idrogeno, si discioglie il solo cloruro di manganese, si lava il cobalto con acqua calda, indi si fa digerire fuori del contatto dell'aria con tenue quantità di acido acetico molto diluito, per togliere quel poco di cloruro di manganese che gli fosse rimasto in aderenza, se ultimo si scalda a rovente di nuovo in atmosfera d'idrogeno.

Si avverta che, qualora la riduzione del cobalto dai due cloruri in corrente d'idrogeno venisse a durare per un tempo troppo lungo, si avrebbe il rischio che una tenue porzione di cloruro di manganese fosse vaporizzata, onde, volendo determinare anche la quantità di esso, se ne troverebbe un po' meno del vero, come pure, qualora nella digestione con acqua del cloruro di manganese e di cobalto metallico non si anche fatta l'aria, parte del manganese sarebbe in istato di sesquiossido.

Si può anche ricavare alla composta disgregazione del cobalto dal manganese precipitandone i protossidi mediante la stessa, indi facendo digerire il precipitato con pentasolfuro di calcio. I due ossidi rimangono convertiti in solfuri, e di essi il solo solfuro di cobalto si scioglie nel pentasolfuro di calcio eccedente, mentre resta indisciolto il solfuro di manganese.

(1) Il processo di Liebig per la separazione del cobalto dal manganese è riferito diversamente da qualche autore. Noi lo riportiamo conforme al luogo nel classico *Trattato di analisi chimica* di Enrico Rose. Nel *Trattato* di Pelouze e Fremy (vol. 2° p. 542) è detto che la parte di manganese che non si discioglie nel cianuro di potassio rimane in istato di ossido; indi è soggiunto che facendo bollire la soluzione del cianuro in cui è tutto il cobalto e parte del manganese, e evaporando a secco, poi ripigliando con acqua, il manganese si precipita in istato di ossido, mentre il cobalto rimane disciolto.

Si procede anche per altra maniera, cioè si precipitano dalla soluzione i due ossidi, si raccolgono, si lavano, si seccano e si collocano in navicella di porcellana o di platino, entro canna di arenaria, e si scalda indurizzandovi una corrente d'idrogeno solforato. I due ossidi sono convertiti in solfuri, che poi si trattano con acido cloridrico molto diluito.

Separazione del cobalto dall'uranio. — A separare il cobalto dall'uranio, si cerca di avere il primo in istato di protossido ed il secondo in quello di sesquiossido, od ambedue in soluzione, si fa digerire il liquido con carbonato di baryta, che, reagendo, indurrà il solo ossido di uranio a deporsi, e lascerà disciolto il cobalto.

Separazione del cobalto dallo zinco. — Per la separazione del cobalto dallo zinco potrà giovare il nitrito di potassio, dal quale è precipitato il solo cobalto in istato di composto giallo. Un altra maniera per riuscire alla separazione consiste nel trasformare i due metalli in cloruri, e indi scaldarli in corrente d'idrogeno, il cobalto si riduce in istato metallico, mentre il cloruro di zinco non patisce alterazione, e può essere tolto col mezzo dei lavacri. Si può anche, con una terza maniera, precipitare i due metalli in idrocarbonato, valendosi del carbonato di soda, sciogliere i due idrocarbonati nell'acido acetico, fare che l'acido acetico sopraabbondi e poscia indurizzarvi una corrente di acido solfidrico. Il solo zinco è trasformato totalmente e precipitato in solfuro, mentre il cobalto rimane disciolto, purchè l'acido acetico sia in quantità notevole, e purchè non vi sia qualche acido manganico libero; se l'acido acetico fosse in breve eccesso si deporrebbe anche solfuro di cobalto, se vi fosse un acido manganico libero, non tutto lo zinco si deporrebbe in solfuro.

Se la soluzione dei due metalli contenesse dell'acido solforico libero, si dovrà neutralizzare con un carbonato alcalino, anche se nuovo eccesso, aggiungere in allora l'acetato di soda, e poi l'acido acetico libero. Ciò facendo, la separazione dei due metalli si compie col mezzo dell'acido solfidrico, come già fu esposto. Per la filtrazione del liquido, è meglio non tardare di troppo, dacchè potrebbe succedere che pel lungo contatto l'acido solfidrico carbonato ringuasi sul solo di cobalto e indurasse la formazione di una tenue quantità di solfuro di questo metallo.

Stromeyer indicò anche il nitrito di potassa come mezzo per precipitare in composto giallo insolubile il cobalto insieme collo zinco. Questo rimane disciolto, e può essere precipitato dal liquido, valendosi del carbonato di soda.

Gobbe insegnò di conseguire la detta separazione con biossido di piombo nel liquido contenente i due metalli. Il solo cobalto precipita in istato di ossido sesquiossido insolubile. Resta poi a dimostrare

gurie dell'ossido piombico eccedente, al quale effetto si tratta il residuo insolubile della reazione con un poco di alcale, indi con acido cloridrico. L'ossido di cobalto si scioglie con certa quantità di piombo. Si diluisce la soluzione acida, se ne separa il piombo acido, da prima con acido solforico, ed in ultimo con acido solfidrico. Il solo cobalto rimane nel liquido.

Separazione del cobalto dal cromo. — Se i due metalli sono in soluzione comune, si fa digerire questa col carbonato di barita in eccedenza. Il solo ossido di cromo precipita lentamente ma completamente. Si lava il precipitato e, quando occorre, si passa a ridisciogliarlo nell'acido cloridrico per disgiungere il cromo dalla barita. Quanto al liquido in cui rimane il cobalto, se ne precipiterà l'ossido col mezzo della potassa.

Separazione del cobalto dall'arsenico. — Qualora constatassero in un liquido la istato di ossido il primo e di acido arsenioso il secondo, si mescolano con acido cloridrico e si tratta con idrogeno solforato. Se poi l'arsenico fosse in istato di acido arsenico, dovrebbesi dapprima operare con acido solforoso affine di ridurlo in acido arsenioso, per effettuarne la precipitazione in trisolfuro. Se si legò con un arsenuro metallico, si polverizzerà la materia e si tratterà con acido nitrico, che, sciogliendo il cobalto, convertirà l'arsenico in acido arsenico.

Separazione del cobalto dall'antimonio. — Quanto all'antimonio, si scioglie la combinazione da analizzare nell'acido cloridrico o nell'acqua regia, si aggiunge ammoniaca o solfidrato di ammoniaca in eccesso e si fa digerire per un dato tempo. Il solfuro d'antimonio si ridisciolge, e il cobalto resta indissolubile in istato di solfuro nero.

Enrico Rose preferisce un altro metodo, ed è il seguente: si conduce con acido tartarico la soluzione acida dei due metalli, si diluisce con acqua e vi si fa gorgogliare una corrente di acido solfidrico. Ne precipita il solo solfuro di antimonio. Si filtra il liquido per raccogliere il precipitato, e indi si neutralizza con ammoniaca, vi si sopraversa del solfidrato di ammoniaca, e tutto il cobalto si deposita in istato di solfuro.

Separazione del cobalto dalla magnesia. — Si aggiunge alla soluzione tanto di cloruro ammonico che basta, perchè versandovi ammoniaca non precipiti nè magnesia nè ossido di cobalto, resa la soluzione a tal punto, si tratta col solfidrato di ammoniaca che ne precipita il solo cobalto in solfuro, indi si fa bollire in lo insieme finchè l'ammoniaca libera sia svanita per intiero. La magnesia, che dapprima era precipitata col solfuro di cobalto, si ridisciolge completamente. Si stilla nella soluzione bollita qualche goccia di solfuro di ammonio ed un poco di ammoniaca libera, si filtra e si lava il solfuro di cobalto sul filtro con acqua contenente un poco di solfuro d'ammonio.

Se la magnesia e l'ossido di cobalto possono essere convertiti in acetati neutri, coll'acido solfidrico si può precipitare tutto il cobalto, e solo.

Stromeyer consiglia di valersi del nitrito di potassa per la detta separazione, essendo che precipita il solo cobalto; altri chimici indicarono altre maniere, che sarebbe troppo lungo di riferire. Si tenti il fosfato di soda aggiunto ad una soluzione ammoniacale e con sali ammoniacali dei due ossidi, ma il fosfato ammonico-magnesiaco ritenerà ossido di cobalto.

Separazione del cobalto dalla calce. — Si procede col cloruro ammonico e l'ammoniaca nella soluzione dei due ossidi, come fu esposto per la magnesia, e indi col solfidrato d'ammoniaca, facendo poi bollire in tutta fine a che sia scacciamento completo dell'ammoniaca libera. Prima di filtrare il liquido, e caldo ancora, si condurà con qualche goccia di solfidrato di ammoniaca, e di ammoniaca libera, ma scevra affatto di acido carbonico.

Fresenius e Hadlen disgiungono i due ossidi, precipitandoli dapprima col carbonato di potassa, raccogliendo i carbonati misti o lavandoli, indi facendoli digerire col cianuro di potassio a blando calore. Il solo cobalto si discioglie e rimane nel liquido in istato di cobalticianuro, d'onde poi si estrae, come si dirà più innanzi.

Separazione del cobalto dalla barita e dalla stronziana. — La barita è precipitata coll'acido solforico senza che nulla si deponga con essa dell'ossido di cobalto. La stronziana si sarà disgiungere col processo già indicato per la calce.

Separazione dell'ossido di cobalto dall'argento, dal piombo, dal rame, dallo stagno e dall'arsenico. — Per l'argento basta l'acido cloridrico, per i metalli giova o la soluzione nitrica, o la cloridrica, o la solforica, secondo i casi, e l'azione dell'acido solfidrico, essendo che, come ci è noto, non precipita in solfuro il cobalto quando sia in un liquido acido, e particolarmente reso tale da un acido inorganico forte.

Determinazione del cobalto nei cobalticianuri. — Quando si abbia il cobalto in istato di cobalticianuro di potassio, si neutralizza esattamente il liquido con acido nitrico e vi si versa nitrato di protossido di mercurio. Ne precipita cobalticianuro mercuroso bianco o grigio, che si raccoglie su filtro e si lava. Si secca, si calcina a calore gagliardo sotto cappa di breve tiratoio, e poscia in atmosfera di idrogeno, usando l'apparecchio descritto a pag. 364. Se ne ritrae del solo cobalto metallico.

Qualora la soluzione del cobalticianuro contenesse molto acido cloridrico e molto acido solforico, come nelle soluzioni fatte dei materiali cobaltiferi, non

servirebbe più il processo descritto. In allora si dovrebbe seguire il metodo di Liebig, cioè decomporre il cobalticianuro di potassio col mezzo del solfato di rame. Si forma un precipitato, si filtra, si lava il precipitato, si raccolgono i liquidi, si sopraccarichino con acido acetico e si riprende la reazione col solfato di rame. Ne deriva un precipitato nero di cobalticianuro di rame, contenente tutto il cobalto. Per la buona riuscita si congiungerà la precipitazione operando a liquido bollente, e si farà bollire con esso anche il precipitato, acciò si agglomeri e perda la forma gelatinosa, caso nel quale si lava difficilmente. Il precipitato lavato e seccato si calcina all'aria, si scioglie il residuo nell'acido cloridrico con piccola quantità di acido nitrico, si precipita il rame col mezzo dell'acido solfidrico, si scaccia col calore l'eccedenza di questo, si precipita l'ossido di cobalto con idrato di potassa, e l'ossido ottenuto si riduce in cobalto metallico.

Ilroun trovò che il cobalticianuro di potassio può essere dosato anche volumetricamente, purchè si aggiunga del cromato di potassa alla sua soluzione, indi un liquido titolato di nitrato d'argento, ne precipita per intero il cobalticianogeno combinato coll'argento, e il punto in cui cessa la precipitazione è indicato dall'apparire colorato il precipitato che seguita a formarsi, perchè il nitrato d'argento che si va aggiungendo non riscontrando più cobalticianuro di potassio reagisce col cromato di potassio e forma cromato d'argento insolubile e colorato.

Determinazione volumetrica del cobalto. — Per la determinazione volumetrica del cobalto si usa il metodo che sarà esposto in MANGANESE (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA), qui tuttavolta aggiungeremo la descrizione di una maniera speciale onde si può determinare volumetricamente il cobalto quando è associato col nicchelo. Si comincia a precipitare i due ossidi dalla soluzione valendosi delle maniere conosciute, indi se ne riconosce il peso complessivo. Wurchler consiglia a questo uopo di operare la precipitazione col mezzo dell'acqua di barita e ridurre i due ossidi in solfuri, calcinarli questi e pesarli.

A suo avviso, si riesce ad esattezza maggiore che non operando coi metalli ridotti. Si trasformano i solfuri in cloruri col cloruro di bario, vi si fa sciogliere dell'ossido di mercurio, con che non succede mutazione di colore, indi vi si versa del permanganato di potassa, il quale produce scoloramento, finchè il liquido non si rincolora col permanganato eccedente. Il cobalto disciolto si depone in istato di sesquiossido bruno, e se ne agevola la deposizione facendo sciogliere nuova quantità di ossido di mercurio. Dalla proporzione di permanganato posta in opera si deduce quella del cobalto. Il nicchelo frattanto non soggiace a cangiamento. Resta un residuo di cobalto col nicchelo per essere riconosciuto e determinato.

Metodo generale per la determinazione del cobalto da tutti i metalli del gruppo a cui appartiene. — Si deve eliminare l'acido solforico se vi ne ha, separandolo col mezzo del cloruro di bario, si riduce la soluzione a quasi neutralità valendosi del carbonato di soda, si pone a digerire con carbonato di barita in eccedenza e si agita di continuo. A termine di un giorno sono precipitati il ferro, il cromo e l'allumina con tracce di cobalto, mentre la massima parte di questo rimane disciolto col nicchelo, lo zinco e il manganese. Si decanta, si lava il precipitato più volte, per decantazione si chiarisce la barita dalla salmiacca e si precipitano i metalli rimasti, adoperandosi il carbonato di soda. Si lava il precipitato, si pone a seccare, si trasporta in capsula di porcellana, che si introduce in canna di vetro e si scalda in fornello, indirizzandovi entro una corrente di acido solfidrico. I tre metalli vengono convertiti in solfuri, che poi si mettono a digerire a freddo coll'acido cloridrico dilunghissimo. Rimangono indisciolti i solfuri di cobalto e di nicchelo, che poi si sciolgono nell'acqua regia, si filtra la soluzione, si evapora a secco, si riprende con pochissimo di acqua e vi si versa una soluzione concentratissima di nitrito di potassa con acido acetico in eccesso. Formasi il giallo di cobalto, che si raccoglie su filtro e si lava con acqua leggermente ammoniacale, e si scioglie poi con acido cloridrico, d'onde si riprecipita in istato di prussiato col mezzo della potassa.

Si può separare dall'allumina quel poco di cobalto che le precipitò in adesione, ma qualora si trascurasse, poco importerebbe, per essere in proporzione molto tenue.

COBALTO (COMBINAZIONI COI METALLOIDI) (*chim. gen.*) — Il cobalto si combina direttamente coi più dei metalloidi, generandogli in ciò o lo stato di suddivisione in cui si trova o la temperatura. Discorrendo in altri luoghi de' composti che ingenerano coll'ossigeno (vedi COBALTO (OSSIDI DEL), *chim. gen.*), qui si farà ragionamento delle combinazioni a cui dà nascimento cogli altri metalloidi.

Cloruri di cobalto. — Se ne conoscono due, il *protocloruro o cloruro cobaltoso*, ed il *sesquicloruro o percloruro di cobalto*, o *cloruro cobaltico*.

Protocloruro di cobalto, $CoCl^2$. — Si produce con vera incandescenza allorquando si scalda il cobalto polveroso entro canna o storta, conducendovi una corrente di cloro, e si sublima in aghetti cristallini delicati, untuosi al tatto e di un bel azzurro chiaro. In tale condizione è anidro. Esponendolo all'aria, assorbe umidità, s'idrata e diviene di un rosso vivo, ed in allora si dimostra facilmente solubile nell'acqua, mentre quando è anidro vi si mangia

bustamente. Il protocloruro idratato si ottiene sciogliendo il cobalto metallico, od uno degli ossidi, od il carbonato nell'acido cloridrico caldo, la soluzione apparisce di un rosso cremisi, e, posta a svaporare, forniscono dei cristalli di un rosso di rubino, non deliquescenti, e che contengono 6 atomi di acqua. Appartengono al tipo rhombico, coll'angolo del prisma = 71° 30' e l'angolo piano dalla base = 60° 8'; sono isomorfi col cloruro di nicchel pure idratato. Se alla soluzione cremisi, e concentrata, si mescola acido cloridrico od acido solforico, pure concentrati, essa volge all'azzurro, e tanto sollecitamente, quanto più gl'ingredienti sono concentrati, la allora diluendola con acqua ripiglia il rosso primitivo. Il mutare dal rosso all'azzurro, per la mescolanza cogli acidi accennati, si ragiona che derivi da una trasformazione del cloruro, in seno del liquido, dallo stato d'idratazione a quello di corpo anidro, e ciò sarebbe confermato da un osservazione di Proust, il quale avrebbe ottenuto la posatura di cristalli azzurri, di cloruro anidro, con evaporare una tale soluzione.

Dutrach misurò l'azione del calore sul protocloruro di cobalto idratato, e vide che passava dal rosso all'azzurro senza perdere dell'acqua combinata, e venne a rimanere, affatto, per alcuni protosali di cobalto, anche a temperatura ordinaria. Notò inoltre che il cloruro idratato, mentre passa da un colore all'altro, muta contemporaneamente di forma cristallina; che il passare da una tinta all'altra succede anche nelle soluzioni diluite, e che in certe combinazioni anche avviene agevolmente. Ne dedusse che il variare del colore derivi da un cangiamento isomerico del protossido di cobalto, non da perdere acqua d'idratazione, o acquistarla.

Avvenne talvolta che la soluzione di protocloruro di cobalto posta a concentrare, si fa verde, ciò dovuto o da ferro, o da manganese che contenga, diluendola ripiglia il rosso.

Il protocloruro cristallizzato e idratato, esposto a calore crescente, comincia a decomporsi, svolgendo vapori di acido cloridrico e vapore d'acqua, e formando un sale basico azzurro con ossido di cobalto; lasciando la temperatura, si sublima del cloruro anidro, in massa voluminosa, di un azzurro chiaro, mutasi al tatto, che attrae l'umidità atmosferica, riprende l'acqua di cristallizzazione, e diventa rosso.

Con soluzione diluita di cloruro di cobalto si prepara un inchiostro simpatico (vedi Cobalto (applicazioni industriali dei composti di, chem. tecn.).

Protocloruro di cobalto e ammoniaca. — Il protocloruro anidro assorbe il gas ammoniaco secco, con isprigionamento di calore e formazione di un composto ammoniacale rappresentato da $CoCl^2,4NH^3Aq$. È una materia in polvere voluminosa, di colore rosseggio. In contatto dell'acqua si scioglie parzialmente, ingenerando un liquido bruno e lasciando un residuo verde indurantito.

Sesquicloruro di cobalto. — Combinazione instabile, che si ottiene colla estrazione del sesquiossido di cobalto nell'acido cloridrico freddo. È un liquido bruno, che comincia a svolgere del cloro a freddo, e lo trasmuta a caldo, convertendosi poi totalmente in protocloruro. Sembra che il sesquicloruro di cobalto si produca ozzando, ma in tenue quantità, allorquando si fa gorgogliare del cloro nel protocloruro disciolto nell'acido cloridrico, fatto sta che il liquido diventa di colore bruno.

Bromuro di cobalto $CoBr^2$. — Il cobalto si combina col bromo allorchè si scalda nel vapore del metalloide, a calore rosso incipiente, e ingenera un composto verde-azzurro che si fonde e a temperatura più elevata soggiace ad una scomposizione parziale. In questo stato è anidro. Esposto all'aria, ende tosto in deliquescenza, e si risolve in un liquido rosso.

Il bromuro idratato si prepara facendo bollire del cobalto finamente suddiviso con acqua e bromo; evaporando col calore la soluzione rossa, mista al verde, sodi al verde mentre si va disseccando. Collocandola sotto campana con acido solforico depone dei cristalli rossi, idratati di bromuro acido, i quali divengono opachi e sfioriscono quando si contengono a tenerli in quell'atmosfera continuamente rosa senza dell'acido solforico; ma che cadono in deliquescenza se esponganisi all'aria, nelle condizioni ordinarie.

Bromuro di cobalto ed ammoniaca. — Il bromuro di cobalto anidro assorbe il gas ammoniaco secco, e dà origine al composto $CoBr^2,6H^3Aq$. È una polvere rosea, la quale a poco a poco volge al bruno, e che trattata coll'acqua forma un liquido bruno, e lascia un residuo verdo, insolubile, contenente del bromo.

Quando si versa ammoniaca in eccedenza in una soluzione di bromuro di cobalto, se ne ha un precipitato azzurro che inverdisce all'aria, ed un liquido rosso che indi imbrunisce, e d'onde si possono ottenere per concentrazione dei cristalli tabulari, rosei, quadratici, i quali da Rammelsberg furono considerati come risultanti dalla combinazione del sesquibromuro di cobalto Co^2Br^6, col bromuro di ammoniaca, ma che probabilmente appartengono al bromuro di taluna delle cobaltammine che furono esposte dopo le osservazioni di quel chimico.

Ioduro di cobalto, CoI^2. — Si prepara col cobalto finamente suddiviso, l'iodio e l'acqua, e scaldando a bollitura. È una massa cristallina, deliquescente, di colore verde cupo, solubile nell'alcool. Ripigliata una per acqua, si discioglie in verde, una mai acqua, in rosso.

Ioduro di cobalto ed ammoniaca. — L'ioduro di cobalto assorbe il gas ammoniaco e ingenera il composto $CoI^2,6H^3Aq$. È una polvere gialla.

Quando in vece ammoniaca liquida in una soluzione concentrata di cloruro di cobalto si produce un precipitato bianco rosaceo, il quale si ridisciolge per minor scaldando, e che si torna a deporre nel raffreddarsi del liquido in cristalli rossi, avendo la composizione del primo precipitato bianco e della formola $CoCl^2 4NH^3 Az$ con acqua d'idratazione. Posti a seccare, producono ammoniaca e diventano bruni e poscia verdi, trattati con acqua, la cedono pure ammoniaca e si convertono in polvere verde.

L'ammoniaca aggiunta ad una soluzione diluita d'cloruro di cobalto dà nascimento ad un precipitato azzurro, il quale inverdisce all'aria, e ad un liquido bruno.

Fluoruro di cobalto, CoF^2. — Si ottiene facendo reagire la soluzione acquosa dell'acido fluoridrico sul protossido di cobalto o sul carbonato di cobalto. Svaporando la soluzione, si ne hanno dei cristalli rosei, irregolari, della formola $CoF^2 2H^2O$. È solubile senza decomposizione in una grande quantità di acqua pura, e meglio assai nell'acqua mescolata coll'acido fluoridrico. Se vogliasi disciogliere in molt'acqua si decompone, una parte del fluoruro rimane disciolta nel liquido fattosi acido per acido fluoridrico libero, mentre altra parte rimane sodisciolta in forma di un precipitato rosso pallido e combinato coll'ossido di cobalto, secondo la formola $2CoF^2 CoO + H^2O$.

Combinazione del fluoruro di cobalto con altri fluoruri. — Berzelius osservò che il fluoruro di cobalto può combinarsi con fluoruri di potassio e di ammonio, ingenerando dei fluoruri doppi, in grani cristallini, di colore rosso pallido e poco solubili.

Fluosilicato di cobalto, $CoF^2,SiF^4 + 6H^2O$. — Si forma con sciogliere il carbonato di cobalto nell'acido idrofluosilicico. Cristallizza in prismi compressi e regolari, terminati da punte romboedriche, di colore rosso chiaro, insieme coi cristalli del fluosilicato e del fluostannato di nichelio sono solubili nell'acqua.

Solfuri di cobalto. — Se ne conoscono cinque: il *sottosolfuro*, Co^4S^3, il *protosolfuro*, CoS, il *sesquisolfuro*, Co^2S^3, il *solfuro intermedio*, $Co^3S^4 = CoS + Co^2S^3$, finalmente il *bisolfuro* CoS^2.

Sottosolfuro di cobalto. — Berthier lo ottenne facendo passare una corrente d'idrogeno solforato sull'ossido nero di cobalto scaldato a rovente. Il sottosolfuro rimane in globuli fusi, di un grado di ottone, di splendore metallico, che sono molto attirabili dalla calamita.

Stando al Berthier, sarebbe pure lo stesso sottosolfuro quel prodotto che si ritrae scaldando del cobalto entro storta al rosso scuro, e gettandovi del solfo, ovvero facendo del protossido di cobalto con solfo, ovvero mescolando in crogiuolo chiuso e porto una mescolanza di solfato di cobalto e di carbone in polvere. Rimane in forma di una massa grigia, di splendore metallico, sfogliata, attirabile dalla calamita (Berthier).

Protosolfuro di cobalto. — Si trova nativo nell'India inglese a Seypur presso Rajpootanah, ed è adoperato dagli Indiani per tingere all'oro un colore pendente al rosso.

Si può ottenere per via umida o precipitando l'acetato neutro di cobalto con una corrente d'idrogeno solforato, ovvero un solfo cobaltoso col mezzo di un protosolfuro alcalino. Ha in allora l'aspetto di una polvere nera, scaldata perde acqua, esposta all'aria, ossida ancora, si ossida lentamente, convertendosi in solfato. Non si discioglie negli alcali caustici e neppure nei solfuri alcalini, si scioglie quasi nulla negli acidi diluiti, completamente negli acidi minerali concentrati. Può combinarsi con altri solfuri metallici, e ingenerare dei sali doppi insolubili nell'acqua, e in l'allora di solfobase.

Anthon osservò che, fatto digerire nelle soluzioni di altri metalli, come il ferro, nichelio, rame, argento, reagiscono in guisa da precipitarne l'altro metallo disciolto in istato di solfuro, mentre esso ne piglia il posto nella combinazione salina e si scioglie in istato di protossido. Ciò parrebbe contraddire al metodo indicato da Rose per la separazione del ferro dal cobalto, in quanto che si fa precipitare ambedue in solfuri, indi si digerisce con acido cloridrico, il quale scioglierebbe unicamente il solfuro di ferro.

Gibbs preparò il protosolfuro di cobalto in polvere nera, ed incandescente all'aria, facendo bollire un sale di cobalto col tiosolfato di soda, e Hierthalé lo ottenne per via secca nel modo seguente: si fonde del solfato di cobalto con solfuro di bario e cloruro di sodio in eccesso. Dopo il raffreddamento rimangono dei cristalli solidi, impiantati nella massa fusa, di 4 a 5 millimetri di lunghezza, di aspetto metallico, di un grigio d'acciaio, non attirabili dalla calamita, e che per la formola corrispondono a quelli del solfuro di nichelio corrispondente.

Sesquisolfuro di cobalto. — Si prepara dalla combinazione del sesquiossido di cobalto coll'acido solfoso, ed è, secondo il Berthier, il residuo d'idrogeno solforato; appare scaldando entro canne di arenaria e di vetro, ma non fino al rosso, il sesquiossido di cobalto e facendovi allora una corrente del gas. Da Fellenberg l'ottenne pure calcinando una mescolanza di solfo, di potassa e di ossido di cobalto; in detto caso rimane coll'aspetto di lamette grafitoidi.

Solfuro intermedio. — È in piccoli ottaedri regolari di aspetto metallico, di un grigio che pende al giallo, come il *fer-nickel* nativo. I mineralogisti lo chiamano *nicolite* ed anche *linneite*. Anthon l'ottenne artificialmente calcinando l'ossisolfuro di cobalto in atmosfera d'idrogeno solforato.

Bisolfuro. — Setterberg avrebbe preparato mescolando una parte di carbonato di cobalto con una

e mezzo di zolfo, e scaldando lentamente entro storta di vetro. Svolgesi dell'anidride carbonica, dell'anidride solforosa e dei vapori d'acqua. Si continua al fuoco finchè non si vegga più zolfo a distillare, e si ha la precauzione di non incalzare il calore sino al rosso, perchè il bisolfuro formatosi CoS^2 perderebbe metà del zolfo e si ridurrebbe in protosolfuro CoS.

È una polvere nera, priva di splendore, inattaccabile dalle lessive alcaline e dagli acidi, eccettuato il nitrico e l'acqua regia, purchè non contenga già protosolfuro.

Quando si tratta il sesquisolfuro di cobalto Co^2S^3 con acido cloridrico, si scioglie in bisolfuro e protosolfuro, e questo si discioglie nell'acido. Se in allora si lava il bisolfuro e si fa seccare all'aria, assorbe ossigeno durante la disseccazione e si converte parzialmente in acido solforico ed in solfato di cobalto.

Ossisolfuro di cobalto, CoO,CoS. — Fu ottenuto da Arfwedson, il quale trovò che il protossido ed il protosolfuro di cobalto, a molecole uguali, possono rimanere combinati quando s'incontrino in istato nascente. Per prepararlo si calcina il solfato di cobalto in una corrente d'idrogeno. Se ne svolgono gas solforoso e vapore d'acqua:

$$2(SCoO^4) + 10H = CoS,CoO + SO^2 + 5H^2O.$$

L'ossisolfuro rimane in forma di una massa agglomerata, di un grigio cupo, che resiste l'azione all'acido cloridrico operando a freddo, e che si si scioglie per intero agendo a caldo, con sviluppo di acido solfidrico.

Seleniuro di cobalto. — Il cobalto ed il selenio, scaldati insieme, a calore moderato, si combinano con apparizione di luce. Il seleniuro che ne risulta è in massa sfogliacea, grigia, di splendore metallico, fusibile al calore rovente.

Little lo ottenne dalla formola CoSe tenendo il cobalto incandescente ai vapori di selenio ed in atmosfera d'idrogeno. Era una massa fragile, del peso specifico di 7,65, fusibile a più alta temperatura, senza alterazione (perchè coperto di uno strato di borace), in una materia metallica, grigia e cristallina.

Azoturo di cobalto. — Verster non riuscì a prepararlo, facendo arrivare una corrente di gas ammoniaco sul cobalto tenuto a forte calore.

Arseniuri e solfoarseniuro di cobalto, $CoAs^2$ e $CoAs^3$. — Sono minerali naturali, il primo è noto col nome di *cobalto arsenicale* o di *smaltine*. Quando si scalda in recipiente entro cui l'aria non può affluire, perde una parte dell'arsenico, e si riduce in una massa metallica, meno ferrata di arsenico, fusibile, fragile, non magnetica.

Il solfoarseniuro, $CoS^2,CoAs^2$, porta il nome di cobaltina e di *cobalto grigio*.

Fosfuri di cobalto. — Lerice Ross ottenne il fosfuro Co^2Ph^2 calcinando del cloruro di cobalto, su cui vedrezzi una corrente di fosforo triidrico PhH^3. Lo preparò ancora col gas idrogeno, condotto in corrente sul fosfato di cobalto $Ph^2Co^3O^8$, contenuto entro canna di porcellana, al calore dell'arroventamento. Col primo modo aveva l'aspetto di polvere grigia, col secondo, di una polvere nera.

Schrotter fornì un fosfuro della stessa composizione, scaldando il cobalto metallico a sanguinante nel vapore di fosforo. Ne risultò una massa cristallina, di colore grigio bianco, del peso specifico di 5,62, insolubile nell'acido cloridrico, solubilissimo nel nitrico, decomponibile a caldo dal gas cloro, ingenerandone cloruro di cobalto e cloruro di fosforo.

Pelletier ottenne un fosfuro con grande eccedenza di cobalto, gettando de pezzetti di fosforo sul cobalto scaldato al rosso, od anche calcinando 1 p. di metallo con 7 p. di acido fosforico cristallizzabile e un decimo di carbone in polvere, od anche esponendo al calore di forno a vento per un ora una mescolanza di 70 p. di cobalto metallico e di minio di cobalto, 100 p. di sale calcinato, 50 p. di quarzo polverizzato e 10 p. di carbone. Il fosfuro conseguito col primo e col secondo processo era bianco azzurrognolo, di splendore metallico, fragile, di struttura acicolare, più fusibile del cobalto, e che scaldandolo ad alta temperatura, in contatto dell'aria, si accendeva e si ossidava, lasciando una massa vitrea, di colore azzurro cupo. contenava 6 per 100 di fosforo. Il prodotto col terzo processo era di un bianco splendente, molto fusibile, non magnetico, e con cristalli acicolari nelle cavità.

Carburo di cobalto. — Non si conosce carburo di cobalto contenente i due elementi in proporzioni definite. Solamente si sa che il cobalto ridotto da uno degli ossidi col mezzo del carbone risulta più o meno carburato.

COBALTO (OSSIDI DEL) (*chim. gen.*) — Il cobalto può combinarsi direttamente coll'ossigeno ed a temperatura ordinaria quando è polverulento e piroforico, e solo a forte grado di calore quando sostenuto un fuoco gagliardo per la sua riduzione dai composti in cui era contenuto, e per la fusione.

Tra questi termini principali della sua ossidazione, il *protossido*, $\overset{\cdot\cdot}{Co}O$, il *sesquiossido*, $\overset{\cdot\cdot}{Co^2}O^3$, l'*acido cobaltico*, $\overset{\cdot\cdot}{Co}O^2$. Di origine anche a due ossidi intermedi che hanno per formola Co^3O^4 e C^4O^7, i quali possono essere considerati come risultanti dalla combinazione del protossido col sesquiossido: il primo da $CoO + C^2O^3$; il secondo da $4CoO + Co^2O^3$. Pare anche che si conosca un terzo ossido intermedio, Co^4O^7 = $6CoO + Co^2O^3$.

Protossido di cobalto, CoO. — Fu detto anche ossido *cobaltoso*. La sua genesi avverrebbe in più

ossidare per la calcinazione in composti chiari dell'idrato o del carbonato cobaltoso per la reazione, al calore rovente, tra il protocloruro di cobalto ed il vapore di acqua (Schwarzenberg), ed è amorfo quando si tengono a forte calore taluno degli ossidi intermedii, entro corrente di anidride carbonica (Russell), quando si decompone il cloridrato di rosocobaltiera di Frémy a temperatura elevata e si lava il residuo con che risulta in ottaedri microscopici, neri, splendenti, non magnetici, insolubili negli acidi cloridrico e nitrico, facilmente attaccabili dal bisolfato di potassa in fusione (Reakirt).

È una polvere di colore verde oliva, che agitata all'aria assorbe dell'ossigeno e si converte in Co^2O^3. Calcinato col carbone, col potassio, col sodio o in atmosfera d'idrogeno, di gas ammoniaco e di ossido di carbonio, si riduce in metallo, calcinato col zolfo si converte in solfuro e svolge anidride solforosa, scaldato coll'idrogeno solforato forma solfuro e sviluppa acqua. Per accertarsi che non contenga sesquiossido, si distilla con acido cloridrico, e si esamina l'acido distillato con ioduro di potassio: se vi era sesquiossido, l'acido distillato sostituisce cloro, e al contatto dell'ioduro rende libero dello iodio. Coi fondenti, come il borace, il sale di fosforo ecc., si scioglie producendo composti di un azzurro magnifico, stabilissimo, il quale sembra valgano alla tinta della lampada e di tale intensità che ne bastano all'effetto piccolissime quantità. Non si scioglie nella potassa, se non assorbendo ossigeno e sovrassaturandosi, e neppure nell'ammoniaca, se non è idratato e se non vi contribuisce qualche sale ammoniacale. Si combina per via secca con altri ossidi metallici, ingenerando combinazioni colorate, e con belle tinte e svariate: colla magnesia la combinazione è di un rosso rosso, azzurra coll'allumina, verde coll'ossido di rame.

Idrato cobaltoso CoH^2O^2 — Il cobalto aggredito negli ossidi, se si scioglie in istato di protossido, versandovi potassa o soda, ed impedendo l'affluire dell'aria atmosferica, dapprima si manifesta un precipitato azzurro, che è un sale basico, poscia si lavando e sì per qualche tempo e scaldando a bollitura, passa al rosso, ed è in istato di polvere. Se non fu impedito all'aria d'intervenire succede sempre un lieve assorbimento di ossigeno. L'idrato è di un rosso alquanto aperto, ed il precipitato svolge cloro allorchè si tratta coll'acido cloridrico. Quando si abbia soluzione di potassa bollente, e vi si mette a goccia il sale di cobalto, la precipitazione si fa immediatamente in rosso senza passare all'azzurro.

Scaldandolo a 100° perde l'acqua costituzionale e diventa protossido nudo, ma se l'aria non è nociva si ne ritrae un ossido intermedio. Disciolto con bastante di potassa caustica ed esposto all'aria, passa all'azzurro col tempo, e più presto per ebollizione, dando nascimento ad un idrato di sesquiossido, $Co^2O^3 + 2H^2O$.

Per dosamento dell'ossido di cobalto Salvetat insegna di precipitarlo dalla sua soluzione e calcinarlo con una data quantità di un sale di allumina, che per calcinazione lascia a residuo un peso conosciuto dell'allumina stessa. L'aumento del peso corrisponderà a quello dell'ossido di cobalto. Il solfato di allumina serve assai bene a questo uopo, e per togliere l'allumina di cobalto dal crogiuolo di platino può adoperarsi l'acido nitrico.

Sesquiossido di cobalto Co^2O^3 — Si conosce in istato anidro ed in istato d'idratazione.

Il sesquiossido anidro si ritrae dalla calcinazione, condotta con riguardo, del nitrato di protossido di cobalto, ovvero dallo scaldamento dell'idrato di sesquiossido fatto a poco a poco, ed a temperatura di 600 a 700° c., non impiegandolo più in alto, perchè perderebbe una parte dell'ossigeno e si trasformerebbe nell'ossido intermedio Co^3O^4.

È una polvere di un nero-bruno cupo, difficilmente solubile negli acidi forti, sebbene non sia priva delle qualità di base, e solubile nella potassa in fusione, con assorbimento di ossigeno dall'aria.

L'idrato di sesquiossido può ottenersi in più modi, o nella precipitazione di un sale di protossido, volendosi a tale effetto di un superiore alcalino, oppure facendo passare una corrente di cloro nell'acqua che contenga della potassa con idrato o carbonato di protossido di cobalto in sospensione, o precipitandolo dall'acetato di sesquiossido col mezzo di un alcali o di un carbonato alcalino. La quantità di acqua combinatagli ora è di 2 ed ora di 3, stando a Braun, sarebbe di 5 atomi quando fu fatto disseccare l'idrato a temperatura ordinaria. Dopo la disseccazione il sesquiossido idratato ha l'aspetto di una massa nera, agglomerata, di frattura vitrea, polverizzabile, e così polverizzato somiglia alla terra d'ombra. Quando si ponga in canna di porcellana e si scaldi gradatamente, e vi si faccia scorrere sopra una corrente di gas ammoniaco, dapprima si trasforma in protossido, indi si riduce in cobalto metallico.

È solubile negli acidi forti quali il solforico, il nitrico, il fosforico, il cloridrico, ed operando a freddo, in cui principio non succede decomposizione; se non che col tempo i sali ingenerati si vanno alterando, può a meno sollecitamente ridurvisi in sali di protossido con svolgimento di ossigeno, se da acido ossigenato, o cloro, se dall'acido cloridrico. Il calore e la luce solare rendono immediata tale decomposizione.

Trattandolo coll'acido solforoso, vi si discioglie, producendo del solfato di protossido, coll'acido solforico fa sprigionare dell'acido carbonico e dà nascimento al solfato dell'ossido intermedio Co^3O^4. Con altri acidi organici, come il formico o il tarta-

rico, provoca la decomposizione di una parte di essa, mentre si fa protossido, il quale rimane poi combinato colla parte dell'acido non decomposta. Coll'acido acetico fa eccezione, chè anzi il sale di sesquossido può stabilirsi che si comporta a quello che si forma tra l'idrato di ossido e l'acido acetico.

Scaldandola con soluzione concentrata d'ipoclorito di calce, ne sprigiona ossigeno.

Per avere di Boetz, si comporterebbe pure come un acido debole rispetto alle basi forti. Di fatto si scioglie nella potassa in fusione, formando un composto azzurro, d'onde è riprecipitato dall'acqua. Si dimostra anche solubile nella potassa acquosa, purchè sia in istato nascente, e tale soluzione si decompone e quando si metta a bollire, e si lasci a lungo esposta all'aria, e l'idrato bruno si depone di nuovo inalterato. La lucivia di potassa non lo scioglie che lentamente, qualora sia già formato, e non nello stato nascente.

La combinazione coll'acido acetico è un liquido bruno, da cui gli alcali ed i carbonati alcalini riprecipitano l'idrato di sesquossido di cobalto in polvere bianca, d'onde il prussiato giallo di potassa ingenera un precipitato bruno, il quale, se eccede il precipitante, reagisce facendo svolgere cianogeno, inducendo formazione di prussiato rosso di potassa, e convertendo se stesso in ferrocianuro verde di cobalto. Gli oxalati alcalini versati nel detto acetato di sesquossido di cobalto colorano di giallo il liquido, mentre poi ne nascimento l'oxalato dell'ossido intermedio Co^3O^4.

Ossidi intermedi del cobalto. — Il solo ossido intermedio, sulla cui reale esistenza non si dubita dai chimici, è quello che risponde alla formola $Co^3O^4 = CoO,Co^2O^3$, rispetto agli altri, cioè al Co^4O^7, Co^5O^8, non si ha certezza sufficiente, se veramente fossero ottenuti come composti definiti, ovvero non abbiamo a considerarli che mescolanze dell'ossido Co^3O^4 con proporzioni diverse del protossido CoO.

L'ossido Co^3O^4 si prepara scaldando all'aria il protossido o calcinando in recipiente chiuso, ed a calore moderato, il sesquossido Co^2O^3. È una polvere nera, insolubile, e solubile appena negli acidi, decomponibile al calore bianco, che lo riduce dapprima nell'ossido Co^4O^7, indi a mera protossido.

Schwarzenberg, avendo fatto calcinare all'aria l'ossalato di cobalto ottenuto dalla soluzione di esso nell'ammoniaca, e ebbe un residuo il quale si disciolse parzialmente nell'acido cloridrico concentrato, con sviluppo di cloro, la parte indisciolta era formata di cristalli di un grigio nero, microscopici, ottaedrici, duri, fragili, di splendore metallico, non magnetici, e che, analizzati, mostrarono di corrispondere alla formola Co^3O^4. Non si sciolsero nell'acqua regia nè nell'acido nitrico e nel cloridrico bollenti; neanche si sciolsero con lentezza ma per intero nell'acido solforico concentrato e nel bisolfato di soda in fusione (trasfondendogli un colore azzurro.

Gli stessi cristalli furono ingenerati cuocendo insieme con un altro ossido di cobalto (amorfo e solubile con sviluppo di cloro nell'acido cloridrico) facendo calcinare del cloruro di cobalto secco, entro corrente di aria o di ossigeno, oppure calcinando all'aria una mescolanza del detto cloruro con sale ammoniaco e secchi, od anche scaldando in corrente d'aria o di ossigeno un misto di ossido di cobalto e di sale ammoniaco. Il grado di temperatura dev'essere elevato, poichè, qualora non giungesse ad un dato punto, il prodotto ottenuto sarebbe amorfo.

Hess e Rammelsberg avevano affermato che si può conseguire l'ossido Co^3O^4 per la calcinazione del nitrato, dell'ossalato e dell'idrato di sesquossido, operando in contatto dell'aria, ma Boetz, avendo esaminato il prodotto, lo trovò corrispondente alla formola Co^4O^7.

L'idrato dell'ossido Co^3O^4 si forma a poco a poco, allorchè si tiene all'aria l'idrato di protossido precipitato di recente.

L'ossido intermedio di cui qui si discorre, sarebbe una base salificabile, stando alle osservazioni di Fremy. L'ossalato si produrrebbe, come fu già accennato, versando un ossalato alcalino nella soluzione dell'acetato di sesquossido; l'acetato poi sarebbe nascente dalla digestione nell'acido acetico diluito dell'ossido idratato che si forma per l'azione continuata dell'ossigeno sul precipitato azzurro che ingenera la potassa scarsamente adoperata sui sali di protossido.

Si avrebbe eziandio, secondo il Fremy, un cloruro del detto ossido intermedio, della formola $Co^3O^4Cl^2$, facente l'officio di base, e che si formerebbe allorquando si fa gorgogliare del cloro gazoso in una soluzione di acetato di sesquossido di cobalto, l'acetato di cloruro di cobalto è di colore giallo bronzino.

L'ossido intermedio Co^4O^7 si produrrebbe dalla protratta calcinazione, all'aria o nell'ossigeno, del cobalto, del protossido e del carbonato, od anche dell'ossalato, oppure da quello del cloruro, ma usando calore forte ed affluendo l'aria. Si suppone che da principio si ingenerì veramente l'ossido precedente Co^3O^4, e che, spingendo la temperatura ad un grado più elevato, questo perda una parte di ossigeno e si riduca alla composizione di un ossido più vicino al protossido.

È una polvere nera, difficilmente solubile negli acidi.

Fu pure annunziato che si può ottenere un terzo ossido intermedio, Co^5O^8, quando si precipita il nitrato di cobalto coll'ammoniaca, si espone il liquido all'aria finchè il precipitato azzurro ne passato al

verde, e poscia si raccolga su feltro, si stempera nell'acqua pura e si lascia di nuovo all'aria finché passi al giallo quasi totalmente. Sarebbe allora un idrato in cui tuttavolta si conserverebbe traccia di acido nitrico, che non si possono togliere neppure per lunga digestione con acqua.

Acido cobaltico CoO^3 — Sembra non dubitabile che gli ossidi del cobalto, quando si trovano in certe condizioni favorevoli alla loro ossidazione, possano fissare una proporzione di ossigeno superiore a quella del sesquiossido, e che però si convertano in acido cobaltico, capace di sostituire composti saline colle basi, se è incerto sull'ora vera formola chimica dell'acido ossidato.

Schwarzenberg, per rischiarare l'argomento sulla esistenza e la composizione di un acido cobaltico, esaminò quali siano le reazioni per cui gli ossidi del cobalto si sciolgono nell'idrato potassico. Fatta fondere la potassa caustica ed introdottovi del protossido, del carbonato o dell'ossido cristallino di cobalto, vide che vi si discioglievano finché i alcali contenevano acqua in eccedenza, così al di là del necessario per essere in condizione d'idrato KHO. Tenuta in allora la materia fusa a temperatura elevata, e poscia trasportandola per poco tempo in crogiuolo d'argento a quel grado di rovente in cui si colla porzione, n'ebbe una massa con entro cristalli neri, rengonati, che potè separare dalla parte non cristallizzata e solubile, lavorando con acqua. Se il calore fu continuato molto a lungo, e l'aria potè affluire liberamente, tutto l'ossido di cobalto passò allo stato cristallino, e la potassa eccedente si converte in perossido, perchè rigettando la materia con acqua, i alcali si disciolgono con sprigionamento di ossigeno; se poi la calcinazione non fu condotta innanzi abbastanza, una parte dell'ossido di cobalto nel trattare coll'acqua si depone in fiocchi bruni, e la potassa si scioglie senza che si svolga dell'ossigeno. Per la riuscita migliore dell'operazione giova di mescolare da 6 ad 8 p. di potassa caustica con 1 p. di carbonato di cobalto, e non condurre la fusione al di là del necessario perchè una parte dell'alcali sia perossidato.

Il cobaltato potassico così ottenuto è in cristalli neri, insolubili nell'acqua, solubili negli acidi concentrati. Quando venne secato a 100° risponderebbero a la formola $K^2O.3CoO + 3H^2O$; perderebbero a 130° un atomo dell'acqua combinata, a 200° un secondo atomo, ed a temperature più elevate acquistano reazione alcalina. L'acqua li scompone, loro togliendo della potassa.

Fuchs Rose considera l'acido cobaltico $3Co^2O^3 + 3H^2O$ siccome risultante dal protossido CoO e da un biossido CoO^2, ed i cristalli neri risulterebbero dalla combinazione dei due protossidi di potassio e cobalto col detto biossido.

Recentemente descrisse de cristalli somiglianti al nominato, come formati dal protossido di cobalto, Schwarzenberg dimostrò che contengono della potassa e dell'acqua, e hanno composizione non diversa da quella del cobaltato di potassa, che abbiamo già riferita. Pabst e Mayer confermarono nei punti principali i dati loro e dallo Schwarzenberg.

Winckler fece posteriormente parecchie esperienze per riuscire alla formazione dell'acido cobaltico. Preparò del cobalto spugnoso calcinando protossido di cobalto con 10 parti di ammoniaca entro crogiuolo lutato e dei polverosa, riducendo il protossido col mezzo dell'idrogeno e decomponendo l'ossalato col calore. Il cobalto metallico così ottenuto, e fatto bollire in soluzione concentratissima di potassa caustica, si sciolse in azzurro cupissimo. Lasciando deporre e filtrando il liquido caldo ancora, per ammanto, si ha limpido, ma con alcali in grande eccedenza, senza di che non potrebbe mantenere indecomposto l'ossido di cobalto. Cogli ossidi di cobalto si comporta azzurro si forma in tenue quantità.

Concentrando detta soluzione, verso il termine dell'evaporazione deposita dell'ossido nero di cobalto; diluendola invece con molt'acqua, si scolora, depone ossido di cobalto, e nel liquido è scarsa dell'ossigeno, aggiungendolo un acido, depone idrato di protossido e contiene acqua ossigenata; con acido cloridrico svolge cloro e forma sesquicloruro di cobalto, col cloro depone idrato di sesquiossido, e spugna ossigeno con effervescenza, coll'acido solforoso produce solfato di protossido; non incolora l'indaco, non svolge l'odore dell'odore di potassa, se non fu neutralizzata da un acido, coll'etere depone idrato di sesquiossido di cobalto. Winckler gli attribuì la formola CoO^2. La sua genesi non deriva dall'ossigeno dell'aria, perchè si formò in recipienti dai quali era esclusa, non dalla decomposizione dell'acqua, perchè riuscì e si ingrandì recipienti pieni d'idrogeno libero. Winckler suppose che forse pigli nascimento dal nitrito potassico, il quale sarebbe sempre essere contenuto nella potassa caustica, come fu osservato da Schoenbein. Schulze opina che il cobaltito potassico di Winckler non altro sia che una semplice soluzione di sesquiossido di potassio nell'alcali caustico.

COBALTO (SALI DI) (chim. gen.) — I sali a base di cobalto derivano principalmente dal protossido CoO, parecchiamo sono quelli del sesquiossido Co^2O^3, dacchè, essendo instabili, non appena formati si scompongono svolgendo ossigeno o riducendosi in sali di protossido; si conoscono anche qualche sale dell'ossido intermedio Co^3O^4.

Sali di protossido di cobalto — Sono per lo più solubili nell'acqua quando siano neutri, posseggono reazione lievemente acida, in soluzione hanno colore o rosso o cremisi, e cristallizzano colle stesse acque

se idratati, diventano azzurri nel divenire anidri, e questo mutamento di colore succede anche nella stessa soluzione acquosa, qualora sia concentrata o si aggiunga un acido forte e libero. Vogel di Bonach che il passare dal roseo all'azzurro non dovesse tanto dal disidratarsi, quanto dal mutare da uno stato isomerico a altro. Circa al modo con che si comportano con reattivi è descritto in COBALTO (DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DEL).

Solfato di protossido di cobalto, o solfato di cobalto, $CoSO^4$. — Si prepara o facendo sciogliere a caldo il cobalto metallico nell'acido solforico concentrato, ovvero il protossido od anche il carbonato nell'acido solforico diluito. Si concentra, e il sale cristallizza idratato; ma secondo questo a calore moderato perde l'acqua combinata, diviene anidro, e rimane coll'aspetto di una polvere rosa.

Per ottenerlo in grande si prende il cobalto grigio o solfoarsenuro di arsenico, si riduce in polvere fina e si tostò in una muffola da aggiustare, aggiungendovi di quando in quando un poco di polvere di carbone, e seguitando finchè si manifesti odore aglineo. Si tratta poi il residuo con acido solforico a cui fu aggiunto un poco di acido cloridrico, si diluisce la soluzione, se la bolle con carbonato di calce che precipita il ferro dal minerale arsenicale col cobalto, e poi si fa gorgogliare una corrente di acido solfoidrico, perchè si deteriorino le solfuri l'arsenico e l'antimonio. Si filtra e si concentra il liquido, che fornisce cristalli di solfato puro. Male si applicherebbe il processo ora descritto per i minerali di cobalto nichelifero, dacchè il solfato si depositerebbe misto di cobalto e nichelo.

Il solfato di cobalto cristallizza dalla soluzione acquosa posta a svaporare a temperatura ordinaria, in prismi rossi, aventi la formola $CoSO^4,7H^2O$, e che sono rhombici, coll'angolo del prisma = 43° 22', la base col prisma = 99° 36', e l'angolo piano della base = 90° 29'. Esposti all'aria cedono in efflorescenza, non si sciolgono nell'alcole, si disciolgono in 24 p. di acqua fredda. Sostiene la temperatura di una calcinazione gagliarda senza che si alteri, ma si scompone al rosso cinabrio. Fu riconosciuto in natura, ed allora porta il nome di *cobaltite solforosa* o *di cobalto*.

Lecoq de Boisbaudran nelle sue esperienze sulle soluzioni supersaturate osservò, circa al solfato di cobalto, che a lorquando se ne abbia una soluzione supersaturata a freddo e si scalda un punto della capsuletta a cui è contenuta, si formano de' cristalli, che sono identici a quelli che si ottengono in contatto del solfato di rame e di altri sali, e della composizione indicata e non diversi da quelli che si depongono da una soluzione che si evapori a 20°. Detti cristalli sono romboidali obliqui, contengono $6H^2O$, e quando sono secchi si conservano inalterati all'aria per lungo tempo, ma qualora si lasciano nella loro acqua madre, si convertono nel sale contenente $7H^2O$.

Si hanno anche altri due idrati del solfato di cobalto considerato ad il tetraedrico. Quello con 6 atomi di acqua ($CoSO^4,6H^2O$) si depone quando il sale cristallizza dalla soluzione tenuta a temperatura da 20 a 30°. È in prismi obliqui, isomorfi col solo corrispondente di magnesio; coll'angolo del prisma = 74° 52', l'angolo della base col prisma = 95° 6'; l'angolo piano della base = 71° 14'.

Il solfato con 4 atomi di acqua ($CoSO^4,4H^2O$) si produce versando a poco a poco una soluzione concentrata del sale nell'acido solforico comune: si ingrossa un precipitato del colore dei fiori di pesco, che separato dall'acqua madre e seccato su porcellana scaldata, possiede la composizione che fu espressa colla formola data. Corrisponde ai solfati dei protossidi di ferro e di manganese che furono descritti da Marignac.

Sottosolfato di cobalto. — È un precipitato insolubile di colore carnicino, che pigliò nascimento dal solfato neutro, quando si scompone incompletamente colla potassa caustica.

Solfato di cobalto ammoniacale. — Il solfato di cobalto anidro esposto in corrente di gas ammoniaco secca ne assorbe 6 molecole e si trasforma in una polvere bianca, rappresentata dalla formola $CoSO^4,6H^3N$.

Solfato cobaltico-ammoniaco, $S(Co,H^3N)^2O^4,CoSO^4 + 6H^2O$. — Grossi e ben cristallizzati, di un rosso di ova sparse, appartenenti al tipo rhomboedrico, coll'angolo del prisma = 109° 28', l'angolo della base col prisma = 103° 45', l'angolo piano della base = 107° 3'. Si conosce pure un *solfato cobaltico-potassico* $SK^2O^4,SCoO^4 + 6H^2O$, che corrisponde al precedente e gli è isomorfo. Ambedue poi sono isomorfi con solfati di ammonio e di potassio, in doppia combinazione insieme con solfati di nicelo, di magnesio, di ferro e di manganese (protossidi).

Solfato di magnesio e cobalto, $SCoO^4,SCoO^4 + 29H^2O$. — Fu trovato nativo da Wickelblech presso Durber nell'Assia in forma di masse stalattitiche rosse, e fu anche chiamato *vitriolo di cobalto*.

Doppio solfato ferro-potassico e cobalto-potassico, $(SK^2O^4,SFeO^4),(SK^2O^4,SCoO^4) + 12H^2O$. — Vohl l'ottenne sciogliendo i solfati componenti insieme nell'acqua e concentrando. Il nuovo sale cristallizza in prismi rombici, obliqui, rossigni, che esposti all'aria si screpolarono e si resolvono in una polvere giallo-bruna, la quale rimescolata nell'acqua e concentrando riproduce il sale cristallizzato primitivo.

Si può conseguire un doppio solfato analogo ed isomorfo col precedente, sostituendo il solfato ammoniaco al potassico, che si comporta in maniera somigliante.

Doppio solfato magnesiaco-potassico e cobalto-potassico, $(SK^2O^4,SMgO^4)(SK^2O^4,SCoO^4)+12H^2O$ — Si forma mescolando le soluzioni i sali componenti. Cristallizza con facilità in ampi prismi romboidi, obliqui, di colore rosso, che perdono l'acqua di cristallizzazione tra 150 e 180°, acquistando un colore azzurro chiaro. Si ottiene pure il corrispondente sale ammoniaco.

Doppio solfato manganoso-potassico e cobalto-potassico, $(SK^2O^4,SMnO^4)(SK^2O^4,SCoO^4)+12H^2O$. — La sua preparazione è uguale a quella del sale precedente, a cui corrisponde. Si depone in prismi e tavole di un rosso delicato, ma può frequentemente in prisma. Si ha quando il sale ammoniaco corrispondente, il quale cristallizzando assieme può spesso in forma di tavole che di prisma, in contrario del sale potassico.

Doppio solfato nicceloso-potassico e cobalto-potassico, $(SK^2O^4,SNiO^4)(SK^2O^4,SCoO^4)+12H^2O$ — Tanto esso quanto il sale ammoniaco corrispondente si formano nel solito modo e cristallizzano in larghe tavole od in prismi di colore grigio verdiccio.

Doppio solfato zinco-potassico e cobalto-potassico, $(SK^2O^4,SZnO^4)(SK^2O^4,SCoO^4)+12H^2O$. — Esso e il sale ammoniaco corrispondente cristallizzano in prismi ed in tavole di colore rosso. Scaldandoli a 180° perdono tutta l'acqua di cristallizzazione, passano all'azzurro, il quale scompare in parte nel raffreddare. Se calcinati a lungo i sali ammoniaci, rimane una materia di un verde gentile, che raggiata con acqua lo cede solo una parte del solfato di cobalto.

Iposolfito o dinonato di cobalto, $S^2CoO^6,6H^2O$ — Hearon lo preparò per doppia decomposizione e lo ottenne in cristalli rossi inalterabili all'aria, solubilissimi nell'acqua. Trattandone la soluzione acquosa con ammoniaca in eccedenza e svaporando si depongono cristalli di un sale che fu analizzato da Rammelsberg, il quale gli attribuì la formola (conforme alla notazione in equivalenti) di $Co^2O^3,S^2O^2,5H^2O$. È in cristalli prismatici rettangolari, che in breve imbruniscono e perdono lo splendore. Sono decomponibili dall'acqua, che lascia indisciolta la parte maggiore del cobalto.

Solfito di cobalto, $SCoO^3$ — Fu ottenuto da Mosgrat facendo sciogliere del carbonato cobaltoso nell'acido solforoso, indi sopravvertendovi dell'alcali: il solfito si depose coll'aspetto di un precipitato rosso a fiocchi, forse con 1 atomo di acqua combinata. Quando la soluzione fu fatta concentrare bollendo ed escludendo l'aria, depose, nel raffreddarsi in recipiente chiuso, dei cristalli granulosi di colore rosso, con 5 atomi di acqua combinata. La stessa soluzione fatta concentrare strettamente in un'atmosfera d'idrogeno, al calore, svolge dell'acido solforoso e depone lo stesso solfito con 3 atomi d'acqua e del colore dei fiori di pesco. L'acqua madre nel raffreddare lascia precipitare una polvere rossa, la quale probabilmente è un sale basico. Il solfito con 3 atomi di acqua è disciolto in rosso-bruno dall'ammoniaca; aggiungendovi dell'alcali depone una polvere gialla e cristallina che contiene ammoniaca, acido solforoso e probabilmente del sesquiossido di cobalto (Rammelsberg).

Solfito cobaltoso-potassico, $SK^2O^3,SCoO^3$. — Schultze l'ottenne facendo reagire il solfito di potassa sul solfito di protossido di cobalto o sul protocloruro, od anche facendo bollire l'idrato del detto protossido con una soluzione acida del solfito acido di potassa.

È in piccoli cristalli di un rosso pallido, insolubili nell'acqua, solubili nell'acido cloridrico. Esposti all'aria annerisconо per effetto di ossidazione, onde fa d'uopo che siano conservati sotto l'acqua. Sono decomposti dalla potassa caustica concentrata.

Solfito cobaltoso e sodico, $SNa^2O^3,3SCoO^3$ — Si prepara come il precedente. Non è cristallino, è insolubile nell'acqua, imbrunisce all'aria, ed ha un colore rosso più intenso che non sia del doppio solfito cobaltoso-potassico.

Iposolfito di cobalto, $S^2CoO^3,6H^2O$ — Facendo agire l'iposolfito di stronziana sul solfato di cobalto ambedue in soluzione, se ne ha un liquido rosso, il quale, posto a svaporare, fornisce l'iposolfito di cobalto in cristalli rossi.

Seleniato di cobalto, $SeCoO^4+7H^2O$. — Si neutralizza l'acido selenico col carbonato di cobalto, e si concentra per avere il sale cristallizzato. Somiglia per tutti i riguardi al solfato corrispondente, da cui possiede la forma cristallina e gli angoli.

Selenito di cobalto. — Il sale neutro è una polvere di colore rosso pallido ed insolubile nell'acqua. Il sale acido si scioglie nell'acqua, e svaporando il liquido, rimane coll'aspetto di una vernice di colore porporino.

Nitrato di cobalto, $Co(AzO^3)^2+6H^2O$, ovvero $5H^2O$, secondo l'analisi di Molon. — Si prepara facendo sciogliere il metallo nell'acido nitrico, oppure il protossido di cobalto, idrato od anidro, od anche il carbonato. Tanto in soluzione quanto in cristalli è di un bel rosso cremisi.

È in tavole romboidali oblique, in cui l'angolo del prisma (m:m) è di 88°, quello della base col prisma di 97 a 98°, e l'angolo piano della base di 81° 12'. Torna facile che si abbia cristallizzato e per evaporazione nel vuoto, e per concentrazione della soluzione. Per in più, in cambio di deporsi in cristalli separati, apparisce in massa di cristalli associati irregolarmente. Nell'aria umida cade in deliquescenza, ma non lo fa quando il tempo è secco. Scaldandolo si liquefà nella propria acqua di cristallizzazione ed al di sotto dei 100°, indi la perde, e la massa fusa, che era vuincea, passa al verde. A

19 5 9 1871

temperatura più gagliarda si decompone in ossido nero con effervescenza e sviluppo di acido ipoazotico.

Boedeker lo descrisse come di forma prismatica, di colore rosso e del peso specifico di 1,83.

Si usa talvolta per inchiostro simpatico e nei saggi ferrocianotacici.

Sottonitrato di cobalto, $Co^4Az^2O^{11}+5H^2O$. — Si produce coll'aspetto di un precipitato azzurro, quando si versa ammoniaca in eccesso, escluso il contatto dell'aria, in soluzione del nitrato neutro, bollita di recente. Per poco che l'aria possa affluirvi sopra, passa ad un colore verde di erba, e comincia a ridisciogliersi, onde, per quanto si cerchi, durante i lavacri e nella disseccazione, che l'aria non vada ad alterarlo, torna difficilissimo che non riesca più o meno ossidato. Quale si ottiene ha l'apparenza di una polvere verde, che pasta al colore diventa di una tinta più cupa, mentre sprigiona vapore di acqua. Precipitato di recente ed esposto all'aria, va via via ingiallendo, e finisce per idoppiarsi in nitrato neutro di protossido di cobalto ed in idrato dell'ossido intermedio.

Nitrato di cobalto e di ammoniaca. — Fu descritto da Thenard. Si forma quando si fa svaporare una soluzione di nitrato di cobalto a cui si aggiunse dell'ammoniaca. È in cristalli cubici, a tramoggia come il sale marino, di un rosso roseo, inalterabili, di sapore amaro, e che deflagrano come il nitrato di ammoniaca allorquando si gettano entro crogiuolo arroventato.

Se ne ignora la composizione, come pure s'ignora se piuttosto sia un sale a base di qualche cobaltammina.

Nitrito di cobalto. — Si versa nitrito di baryta nella soluzione del solfato di cobalto, feltrando e svaporando il liquido nel vuoto, poichè adoperandovi il calore si scomporrebbe svolgendo biossido di azoto e ingenerando un sottosale. Si rapprende in una massa di cristalli di colore rosso bruno, solubili nell'acqua, e in cui il cobalto parzialmente passò allo stato di sesquiossido. Versando potassa nella soluzione del nitrito, v'induce un precipitato bruno.

Nitrito cobaltoso-potassico. — Quando si aggiunge del nitrito di potassa al nitrito di cobalto in soluzione, si forma un bel precipitato giallo, che sarebbe, secondo il Fischer, un doppio nitrito di potassa e di protossido di cobalto.

Saint-Evre studiò accuratamente pel primo il precipitato giallo che si ottiene tra i due nitriti, e cercò di determinarne la costituzione chimica. Tre sono i modi ond'ebbe a conseguirlo: 1° con aggiungere a poco a poco soluzione alcalina di nitrito di potassa (preparato coi vapori nitrosi sprigionati dal nitrato di potassa calcinato con zucchero, fatti assorbire da una lisciva di potassa caustica) ad una soluzione di nitrato di cobalto: si svolge del biossido di azoto, si forma del nitrato di potassa, e precipita il composto giallo, 2° trattando il nitrato di cobalto in soluzione con potassa ma non in eccedenza, in guisa da avere un sottosale azzurro, sopravvenendovi del nitrito di potassa in lieve eccesso, ed aggiungendo acido nitrico, con pipetta, a goccie, 3° facendo arrivare una corrente di biossido d'azoto sul precipitato roseo, ottenuto dal nitrato di cobalto a cui fu aggiunta potassa in eccedenza.

Il precipitato giallo, preparato con una delle tre maniere indicate, è in prismetti microscopici di quattro faccie, terminati da piramide di quattro lati. È insolubile nell'alcole e nell'etere, quasi insolubile nell'acqua fredda, solubile a poco a poco nella bollente con sviluppo di vapori acidi incolori. La soluzione ottenutane, posta poi a concentrare, depone un sale di colore cedrino differente da quello che si sciolse.

Trattato con uno degli acidi nitrico e cloridrico a freddo, non succede reazione, ma operando a caldo, succede decomposizione con sviluppo di vapori nitrosi. L'acido solfidrico lo decompone lentamente, ed il solfidrato di ammoniaca immediatamente, con posatura di solfuro nero di cobalto.

Esposto al calore passa al giallo d'arancio, svolge vapori d'acqua, di acido ipoazotico e d'acido nitrico, e lascia come residuo un misto di sesquiossido di cromo e di nitrato di potassa.

Saint-Evre gli assegnò la formola seguente:

$$2(Az^2O^5\,CoO\,K^2O)+H^2O$$

e Stromeyer un'altra formola, alquanto diversa, d'onde risulterebbe che, in cambio di essere un composto di protossido di cobalto, lo sarebbe di sesquiossido

$$Co^2O^3,2Az^2O^5+3(K^2O,Az^2O^5)+2H^2O,$$

pel sale seccato a 100°. Per comprovare che dovea contenere sesquiossido e non protossido, Stromeyer notò che mescolando i due nitriti neutri non si ha il precipitato giallo, e che questo pigliò nascimento a poco a poco, dalla superficie della soluzione che è in contatto dell'aria.

Erdmann posteriormente riconobbe che diversi sono i precipitati, secondo che si opera con sali neutri od acidi. Dalle soluzioni neutre si ottiene un precipitato rispondente alla formola

$$3(CoO,Az^2O^5)+K^2O,Az^2O^5)+H^2O$$

senza che faccia d'uopo l'intervento dell'aria. È un doppio sale giallo, che si depone a poco a poco; è cristallizzato in cubetti microscopici, uniti a stella, insolubili nell'acqua fredda, solubili nella bollente, che colorano di roseo; il liquido contiene protossido di cobalto, e nel raffreddare depone il precipitato giallo. Si scioglie in piccola quantità ed in

violacee nell'acetato di potassa. Supponendo che contenga Co^2O^3, la sua formola sarebbe

$$Co^2O^3,AzO^5,2Az^2O^3 + 2(K^2O,AzO^5) + {}^5/_2H^2O.$$

Se facciasi la precipitazione da un liquido, cui fu aggiunto dell'acido acetico in esuberanza, si ha un precipitato più sollecito, di un giallo più chiaro, ed è in laminette microscopiche, associate a stelle. Agisce coll'acqua come il sale precedente, non si scioglie nell'acetato di potassa; scaldandolo svolge acido nitroso.

La sua formola sarebbe

$$(2CoO+3Az^2O^3)+3(K^2O,Az^2O^5)+3H^2O,$$

ovvero

$$(Co^2O^3,3Az^2O^5)+3(K^2O,Az^2O^5)+3H^2O.$$

Brunn riprese lo studio del doppio nitrito che si forma dalle soluzioni acide, e lo preparò aggiungendo del cloruro di cobalto al nitrito di potassa con acido acetico fino a gagliarda reazione acida, e tenendo per due giorni a blanda temperatura, poi lo lavò e seccò tra 40 e 50°. Dalle reazioni che ebbe ad osservare, trattandolo in diverse maniere, venne ad una conclusione opposta a quella dello Stromeyer e dell'Erdmann; cioè avrebbe riconosciuto che contiene sesquiossido di cobalto. Da l'analisi ne avrebbe dedotta la formola complicatissima, che noi riportiamo conforme egli la diede, seguendo la vecchia notazione:

$$2(Co^2O^3,3Az^2O^5 + KO,AzO^5 + 2HO) + 2(Co^2O^3,HO,2Az^2O^5 + KO,AzO^5 + 3HO)$$

Per suo avviso, il composto che fu esaminato da Erdmann sarebbe un misto di più sali.

Nitrito di cobalto e di ammoniaca. — Quando si versa una soluzione di nitrito di ammoniaca in altra di protocloruro di cobalto che fu inacidita coll'acido acetico, adoperando il nitrito in abbondanza, si forma un precipitato giallo di cubetti microscopici, che dev'essere lavato con soluzione di acetato di potassa, indi con alcole. È alquanto solubile nell'acqua fredda, che colora di giallo, e d'onde la potassa e il carbonato d'ammoniaca inducono precipitato di ossido di cobalto, quando vi siano aggiunti con precauzione. Facendone bollire la soluzione, passa al rosso e manifesta le reazioni che sono proprie dei sali cobaltosi.

Dall'analisi si ebbero tali cifre, pe componenti, che si rimane in dubbio quale attribuirgli delle due formole

$$2[(CoO)^4,(Az^2O^3)^3] + 3[(AzH^4)^2,Az^2O^3] + 3H^2O,$$

ovvero,

$$Co^2O^3,3Az^2O^3 + 3[(AzH^4)^2,Az^2O^3] + 3H^2O.$$

Erdmann è d'avviso che le reazioni offerte da questo sale dimostrino come non vi esista protossido nè sesquiossido di cobalto nello stato loro ordinario, ma che vi siano in condizione isomerica speciale.

La soluzione acquosa trattata con nitrato d'argento si scolora e precipita nitrito d'argento, fatta bollire, passa dal giallo al rosso, ed in allora il carbonato di ammoniaca e la potassa v'inducono un precipitato.

Nitrito di potassa, calce e protossido di cobalto, $K^2O,Az^2O^5+CaO,Az^2O^5+CoO,Az^2O^5$. — Allorquando si mescolano insieme soluzioni concentrate di cloruro di cobalto, cloruro di calcio e nitrito di potassa in eccedenza, si ha un precipitato cristallino di un verde quasi nero.

Col cloruro di cobalto ed i cloruri di bario e di stronzio si hanno precipitati di un verde anche più bello. Sono sali che non pigliano cascimento se non qualora le soluzioni siano molto concentrate, poichè adoperando soluzioni diluite si ha un precipitato giallo di nitrito cobaltoso-potassico, in cui pure si convertono i precipitati verde scuri, di cui ora accennammo.

Il sale triplo, seccato rapidamente, conserva il suo color verde, ma tenuto nell'umido ingrigisce con sollecitudine. Sciolto in acqua, questa ne è tinta di rosso, ma evaporandola fornisce di nuovo il composto verde primitivo.

Carbonato di cobalto, $CoCO^3$. — Lo stato anidro fu ottenuto da Senarmont, il quale lo preparò mescolando cloruro di cobalto e carbonato di calce, e scaldando la mescolanza entro cannelle chiuse a 150° e per 18 ore. Si forma ancora decomponendo il cloruro di cobalto con una soluzione di bicarbonato di soda, entro atmosfera di acido carbonico, in recipiente robusto, che si scalda a 140°, ed è chiuso a valvola, d'onde sfiaggio di quando in quando del gas in piccola quantità. È una polvere in tessuti cristallini romboedrici, color di rosa, inattaccabili dagli acidi nitrico e cloridrico a freddo.

Deville osservò che l'idrocarbonato di cobalto, quando sia precipitato di recente, e si faccia digerire, tra 20 e 30°, con un eccesso di carbonato di soda e di ammoniaca, forma un sale doppio (con quello d'ammoniaca certamente), il quale poi a poco a poco si converte in carbonato neutro di cobalto idratato. Se facesi uso del bicarbonato di soda, il prodotto contiene un poco di alcali; se del bicarbonato di ammoniaca, il prodotto ha la formola $3(CoCO^3)+2H^2O$.

Qualora la stagione corresse fredda, e si evitasse l'accedere dell'aria, si avrebbe un idrato maggiore della formola $CoCO^3+6H^2O$.

Idrocarbonati di cobalto. — Si conoscono parecchi composti dell'idrato col carbonato di cobalto. Quando si precipita un sale di cobalto col mezzo

di un carbonato alcalino, operando a freddo, si precipita il composto

$$2(CoCO^3 + CoH^2O^2) + 5H^2O,$$

il quale col mezzo di lavacri replicati coll'acqua bollente si converte in una polvere di un rosso pallido, avente la formola

$$(CoCO^3)^2 + (CoH^2O^2)^2 + H^2O,$$

solubile nell'acqua satura di acido carbonico e nei bicarbonati alcalini, formando soluzioni rosse, d'onde si separa intatto per via di ebollizione. Facendolo bollire con soluzione di carbonato di soda, entro storta, diventa azzurro, saccato poi in atmosfera di idrogeno, perchè inverdirebbe all'aria, muta composizione e si riduce in

$$CoCO^3 + (CoH^2O^2)^2 + H^2O.$$

Il secondo dei tre idrocarbonati si genera ancora, stando a Sotterberg e Winkelblech, quando si mescono soluzioni concentrate di carbonato di soda e solfato di cobalto, e poi si secca il precipitato a 100°. Se poi le soluzioni fossero diluite assai, in allora, e operando per ebollizione, se ne ha un precipitato azzurro, della formola

$$(CoCO^3) + (CoH^2O^2)^2 + H^2O,$$

che fatto bollire con acqua si trasforma parzialmente in sesquiossido.

Field descrisse ancora un altro idrocarbonato di cobalto, della formola

$$2CoCO^3 + 3CoH^2O^2 + H^2O + Co^2O^3 + H^2O.$$

Tutti i mentovati composti sono di lavatura malagevole. Scaldandoli a 150° ed in contatto dell'aria si scompongono gradatamente in vapore d'acqua ed anidride carbonica, e lasciano un residuo di sesquiossido di cobalto.

Carbonato doppio di cobalto e di potassa. — Mescolando in soluzione il nitrato ed il solfato di cobalto con bicarbonato di potassa in eccesso, Devil e ottenne un precipitato roseo, il quale gradatamente assunse la forma d'un ammasso di dendriti di un rosso-roseo, facilmente decomponibili dall'acqua, ed aventi la composizione

$$CoCO^3 + KHCO^3 + 4H^2O$$

Facendo poi agire il nitrato di cobalto col sesquicarbonato di potassa, ebbe un altro carbonato doppio in cristalli prismatici, della formola

$$CoCO^3 + K^2CO^3 + 4H^2O.$$

Carbonati doppi di cobalto e di soda. — Il nitrato di cobalto posto a reagire col sesquicarbonato di soda fornì due doppi carbonati, misti, uno dei quali in prismetti, e della formola

$$Co^2O^3 + Na^2CO^3 + 4H^2O,$$

e l'altro in romboedri apparentemente cuboidi, di colore rosso scuro, e della formola

$$CoCO^3 + Na^2CO^3 + 10H^2O$$

Carbonati doppi di cobalto e di ammoniaca. — Se ne conoscono tre. Il primo, della formola

$$CoCO^3 + (AzH^4)^2CO^3 + 4H^2O,$$

s'ingenera nella stagione fredda, quando cioè si precipita il nitrato di cobalto con sesquicarbonato di ammoniaca ed ammoniaca libera, e si lascia il precipitato a digerire alla temperatura ambiente nel liquido d'onde precipitò. È cristallizzato in prismetti raggiati, di un rosso di uva spina, inalterabili nell'aria fredda.

Il secondo, che ha la formola

$$CoCO^3 + AzH^4,H_2CO^3 + 4H^2O,$$

si produce mescolando fra 15 e 18° soluzioni di citrato di cobalto e di bicarbonato di ammoniaca. È in laminette micacee molto splendenti, e che si decompongono rapidamente all'aria, perdendo ammoniaca e risolvendosi in una polvere bruna.

Il terzo, che si prepara come i precedenti, ma tenendo la mescolanza a temperatura di 0°, è in laminette micacee, di colore rosso chiaro, di pochissima stabilità, ed è rappresentato da

$$2(CoCO^3) + (AzH^4)^2CO^3 + 12H^2O.$$

Fosfato neutro di cobalto. — È il fosfato comune, che ha per formola

$$Ph^2Co^3O^8 + 8H^2O, \text{ ovvero } Co^3(PhO^4)^2 + 8H^2O.$$

Si prepara per doppia decomposizione con un sale di cobalto ed il fosfato bisodico.

Precipita in fiocchi di colore azzurro rossiccio, solubili in un'eccedenza del sale di cobalto, con cui formano un liquido di color rosso, che, posto a bollire, depone un precipitato rosso, il quale si ridisciolge nel liquido mentre si raffredda.

Quando si scalda il pirofosfato di cobalto con acqua in recipiente chiuso, a temperatura di 180°, ne risulta del fosfato neutro, in cristallini rosei, i quali, messi al calore, si disidratano ed inazzurrano. Si può preparare ancora versando dell'alcole assoluto nel fosfato di cobalto sciolto nell'acido fosforico.

È insolubile nell'acqua, solubile lievemente nei sali ammoniacali, solubile negli acidi e nell'ammoniaca, formando con questa un liquido giallastro che s'imbruna all'aria ossidandosi. Calcinandolo in corrente d'idrogeno, si riduce nel fosforo Co^2Ph^2

Debray descrisse un fosfato neutro idratato e cristallizzato, $Co^3Ph^2O^8 + H^2O$, che ottenne facendo scaldare a 250° (1), entro cannello chiuso, del fosfato

(1) Nel *Dizionario di chimica* del Wurtz tale grado di temperatura è indicato con 280°, in quello (inglese) del

bicalcico con una soluzione di nitrato di cobalto. Ebbe pure un altro fosfato di cobalto, della formula $Co^3P^2O^8+3H^2O$, facendo bollire la soluzione di fosfato acido di cobalto, che preparò colla digestione del carbonato di cobalto nell'acido fosforico.

Quando, secondo il Boedecker, si precipita una soluzione di cloruro di cobalto col fosfato di soda in lieve eccedenza, e si scioglie la metà del precipitato nel meno che si possa di acido cloridrico, indi si separa la metà, il fosfato di cobalto si converte col tempo in cristalline tabulari, di colore rosso-viola, unite in piccole pallottoline ed aventi la composizione

$$Co^3H^2P^2O^8+H^2O.$$

Salvetat preparò il fosfato di cobalto come materia colorante, e n'ebbe un bel colore variante dal viola-azzurro al viola-rosso (vedi COBALTO [PRODOTTI INDUSTRIALI DEL, chim. tecn.])

Pirofosfato di cobalto. — Schwarzenberg l'ottenne precipitando un sale di cobalto con un pirofosfato alcalino. È solubile in un eccesso del pirofosfato alcalino e nell'ammoniaca.

Metafosfato di cobalto, CoP^2O^6. — Quando si scalda a 316° del solfato di cobalto con acido fosforico ordinario in eccedenza, si forma una polvere di un rosso roseo, insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti, decomponibile a caldo dall'acido solforico. Il solfuro d'ammonio l'intacca appena, perfino dopo lunga digestione.

Esametafosfato di cobalto. — Quando si versa dell'esametafosfato di soda del Fleitmann nella soluzione di cloruro di cobalto, nulla succede, in quella di solfato di cobalto ingenera, per l'opposto, un precipitato rosso, che, agitandolo, si raccoglie in gocciole dense e pesanti. È insolubile in un'eccedenza del precipitante.

Fosfato di cobalto e di ammoniaca. — Il fosfato di ammoniaca produce, come fu osservato da Chancel, nei sali di cobalto un precipitato gelatinoso, il quale si converte rapidamente nel liquido in una polvere cristallina, avente per formula

$$Co,AzH^4,PO^4+6H^2O.$$

Facendolo digerire per sette od otto giorni in una soluzione lievemente acida di fosfato di ammoniaca, si trasforma per intero in cristalli rosei, ben distinti e grossi, la cui composizione corrisponde a

$$(Co,AzH^4,PO^4+AzH^4,H^2,PO^4)+2H^2O.$$

Fosfato di cobalto e di soda. — Il fosfato di soda versato in grande eccedenza nei sali di cobalto v'ingenera un precipitato che, digerito per 15 a 20 giorni a temperatura di 80° e con grande eccedenza di fosfato di soda, si risolve in un liquido azzurro, d'onde cristallizza poi il fosfato doppio che si depone in piccoli cristalli piatti, di magnifico azzurro e della formula

$$Co^3P^2O^8+Na^2HPO^4+8H^2O.$$

Operando la digestione a freddo, si converte in un sale roseo, ma con tale lentezza che non si potè ottenerne tanto, dopo parecchi mesi, da analizzarlo (Debray).

Fosfito di cobalto, $CoHPO^3$. — Si prepara per doppia decomposizione con soluzioni concentrate di un sale di cobalto e di un fosfito alcalino.

È poco solubile, di colore rosso pallido, quando sia scaldato, svolge idrogeno e si fa luminoso, mentre si converte in fosfato. A tale conversione contribuisce l'acqua combinata, che gli cede l'ossigeno occorrente.

Ipofosfito di cobalto, $Co(H^2PO^2)+6H^2O$. — Può essere preparato o coll'idrato di protossido di cobalto e l'acido ipofosforoso, o per doppia scomposizione. Ponendone a svaporare nel vuoto la soluzione, si depone in cristalli ottaedrici regolari, di colore roseo, solubilissimi, efflorescenti, e che a 200° perdono l'acqua di cristallizzazione.

Quando si mesce a caldo dell'ossalato di cobalto sull'ipofosfito di calce, si filtra e si svapora, se ne ha un ipofosfito di cobalto con 3 atom. di acqua combinata, e perciò meno efflorescente dell'altro.

Arsenato di cobalto. Vedi vol. II, p. 525.

Arsenito di cobalto. Vedi vol. II, p. 578.

Clorato di cobalto, $Co(ClO^3)^2+6H^2O$. — Si prepara per doppia decomposizione tra il clorato di barita ed il solfato di cobalto; si filtra e si svapora nel vuoto, poichè concentrandolo all'aria si decomporrebbe. Cristallizza in ottaedri regolari, rossi, solubilissimi nell'alcole, deliquescenti, fusibili a 50° c., decomponibili a 100° con sviluppo di cloro e di ossigeno ed un residuo di sesquiossido di cobalto e di cloruro.

Bromato di cobalto, $Co(BrO^3)^2+6H^2O$. — Si prepara collo sciogliere l'idrato od il carbonato di cobalto nell'acido bromico. Cristallizza in ottaedri trasparenti di un rosso di granato, solubili in 2,2 di acqua; la soluzione acquosa è decomposta dal calore. Posto a calcinare il bromato secco, se ne ha un residuo di ossido di cobalto. Quando è trattato coll'ammoniaca, forma un liquido rosso, che imbrunisce all'aria e si intorbida, se trattolo e concentrandolo, fornisce cristalli di un bruno scuro, che sono probabilmente di bromato della *fuscocobaltiamine* di Kremy.

Iodato di cobalto, $Co(IO^3)^2+H^2O$. — Per ottenerlo fa d'uopo che si sciolga a caldo del carbonato di cobalto, precipitato di recente, in una soluzione di

Watt con 150 a 160°. Rettificheremo, valendoci della memoria originale del Debray, inserita negli *Annales de chimie et de physique* (3, vol. LXI

acido iodico. Volendolo preparare per doppia scomposizione tra il solfato di cobalto e l'iodato di soda, non vi si riesce, perchè non si depone.

Nel raffreddarsi della soluzione calda fatta tra il carbonato di cobalto e l'acido iodico, una parte del sale cristallizza, l'altra si raccoglie in forma di croste cristalline di un rosso violaceo, facendo evaporare l'acqua madre.

È poco solubile, sicchè per una parte di esso occorrono 145 p. di acqua fredda e 90 p. di acqua bollente. Scaldandolo a 200° perde l'acqua di cristallizzazione. Quando si sottopone a calcinazione, si risolve in ossigeno, iodio ed in un residuo dell'ossido intermedio Co^3O^4. Sciogliendolo nell'ammoniaca e versandovi dell'alcole ne precipita un doppio sale di colore rosso pallido.

Borato di cobalto. Vedi vol. III, p. 239.

Silicato di cobalto. — È la *zaffera* di commercio, la quale non è altro, il più delle volte, che un misto di sabbia quarzosa e di cobalto terreffatto. Fondendo la zaffera colla potassa, se ne ottiene un vetro azzurro, l'*azzurro di smalto*, la cui preparazione industriale fu descritta nel vol. II, p. 693. L'ossido di cobalto, per la decorazione ceramica, quale si prepara in Germania, è un misto di silice gelatinosa e di ossido di cobalto, che poi diventa silicato, allorchè, stese su la porcellana o sulla maiolica, ed esposte ad alta temperatura, si fonde in un vetro azzurro (*vedi* COBALTO [PRODOTTI INDUSTRIALI DEL]).

Allumina di cobalto, $CoAl^2O^4$. — È l'analogo della spinella, $MgAl^2O^4$, e fu ottenuto artificialmente da Ebelmen, come fu esposto in quest'Opera, nel vol. I, p. 686.

Acetato di protossido di cobalto.

$$Co(C^2H^3O^2)^2 + 4H^2O.$$

Quando si scioglie il carbonato di cobalto nell'acido acetico, se ne ha un liquido di colore rosso, che fu usato per inchiostro simpatico, e il quale per evaporazione fornisce un residuo rosso che volge all'azzurro, scaldandolo.

Sali di sesquiossido di cobalto. — Poco stabili, dacchè tendono a svolgere ossigeno ed a ridursi in sali di protossido. Sono di colore bruno, taluno solubile, e tal altro insolubile. Il più stabile fra di essi è l'acetato.

Solfito di potassa e di sesquiossido di cobalto. — Gerther lo preparò facendo bollire il solfito di potassa in soluzione concentrata e ben neutra coll'idrato di sesquiossido di cobalto. Si lascia il liquido in quiete, si decanta e si fa bollire la parte indisciolta con altra soluzione di solfito, e ciò per tre o quattro volte. Ciò che rimane d'indisciolto è il solfito di potassa e di sesquiossido di cobalto.

Sale amorfo, poco solubile in una soluzione acquosa di acido solforoso e di acido cloridrico, decomponibile da una soluzione concentrata di potassa caustica. Stando all'aria annerisce, non è decomposto dall'acqua. Schultze gli attribuisce la formola (vecchia notazione) $KO,SO^2 + Co^2O^3,2^1/_2SO^2$.

Solfito di soda e di sesquiossido di cobalto. — Si prepara come quello di potassa, ma è più stabile e può essere seccato a 100°. Schultze gli attribuisce la formola $KO,SO^2 + Co^2O^3,2SO^2$.

Sottonitrato di sesquiossido di cobalto. — Si prepara mantenendo il nitrato di protossido di cobalto ad un calore un po' al di sopra del suo punto di fusione. Succede una scomposizione parziale, e il sottonitrato si depone dalla materia fusa in granelli cristallini di un grigio d'acciaio, insolubili nell'acqua.

Sottofosfato di sesquiossido di cobalto. — Precipita bruno ed amorfo dall'acetato di sesquiossido di cobalto quando vi si versa una soluzione di solfato di soda.

Sottoarseniato. — Somiglia al precedente.

Acetato di sesquiossido di cobalto. — Tanto il sesquiossido Co^2O^3 quanto l'ossido intermedio Co^3O^4 si sciolgono nell'acido acetico senza sviluppo di ossigeno, e l'acetato di sesquiossido può anche essere scaldato a bollitura senza che si scomponga.

COBALTO (SOLFOSALI DI) (*chim. gen.*) — Sono neri o di un bruno cupo; non si sciolgono nell'acqua, almeno per la massima parte, ma possono disciogliersi in un'eccedenza del solfuro alcalino col mezzo del quale furono precipitati, e la soluzione è nera o bruna, ed opaca completamente. Esponendola all'aria, il solfuro alcalino che fa da solvente si va distruggendo, ed in allora il solfosale torna a deporsi.

Solfocarbonato di cobalto, $CoCS^3$. — Soluzione di colore verde-oliva cupo, che sembra nera per riflessione. A termine di 24 ore lascia deporre una materia nera e fioccosa, deposta la quale, è trasparente e di un bruno cupo.

Sottosolfotelluriti di cobalto, $(CoS)^3,TeS^3$. — È un precipitato nero.

Solfoarseniato di cobalto, $Co^3As^2S^3$. — Si ottiene coll'aspetto di un precipitato di colore bruno cupo, che si fa nero nel disseccarsi, ed è solubile in un'eccedenza di solfuro alcalino, formando un liquido di un bruno intensissimo.

Solfoarsenite di cobalto, $Co^3As^2S^3$. — Precipitato bruno, solubile in un'eccedenza di solfuro alcalino, e che diventa nero nel disseccarsi. Posto a distillare fornisce del trisolfuro d'arsenico As^2S^3, ed un residuo di colore grigio metallico, non fuso, contenente del zolfo e dell'arsenico insieme col cobalto.

Solfomolibdato di cobalto, $CoMoS^4$. — Precipitato bruno cupo, quasi nero, solubile in un'eccedenza di solfuro alcalino. L'*ipersolfomolibdato* CoS,MoS^4 è un precipitato di colore bruno cupo con predominio al rosso.

Solfotiosanato di cobalto. — Precipitato nero, il quale non si depone che a termine di 24 ore.

COBALTO (LEGHE DEL) (*chim. ind.*). — Il cobalto si combina facilmente per via di fusione coll'arsenico e coll'antimonio, svolgendo calore all'incandescenza nell'atto della combinazione. Le leghe che ne risultano sono fragili e di color grigio di ferro.

La lega che forma il ferro è molto dura, e difficilmente può essere polverizzata.

Si unisce con grande difficoltà allo zinco, al piombo ed al bismuto, e la lega con questo si divide in due strati, l'inferiore di bismuto cobaltifero ed il superiore di cobalto bismutifero.

Col mercurio forma un amalgama di un bianco di argento, attirabile dalla calamita.

Fuso coll'argento, fa come col bismuto, cioè si divide in argento con tracce di cobalto, ed in cobalto con tracce di argento. Basta poco di cobalto per render fragile l'argento.

Con $^1/_{10}$ del suo peso di oro produce una lega di colore giallo scuro e molto fragile (Hatchett), una centesimacinquantesima parte di cobalto basta per infragilire l'oro.

Col platino formano una lega di facile fusibilità; colle stagno ne formano una di discreta duttilità, di colore viola chiaro.

Si unisce più facilmente al manganese che al ferro, e dà una lega di notevole durezza.

COBALTO (PRODOTTI INDUSTRIALI DAL) (*chim. ind.*). — Il cobalto, ne' suoi composti, ha un'importanza speciale per magnifici colori, dall'azzurro al verde, al giallo, che sanno in essi trasfondere, onde sono pur considerati ed usati come materie coloranti specialmente per la pittura.

Il composto di maggiore considerazione e di più amarezza è il così detto *azzurro di smalto*, silicato doppio di potassa e di cobalto, di cui fu trattato ampiamente nel volume secondo di quest'Opera, da pagina 693 a pag. 696; degli altri colori, che pure non sono mancherali d'interesse, verranno dicendo ai presente, riferendo i metodi più apprezzati per la loro preparazione.

Azzurro di Thenard, azzurro di cobalto. — Fu scoperto da Thenard nel 1803, ed in allora ebbe grande rinomanza, perchè, non essendosi trovato per anco il modo di fabbricare l'oltremare artificiale, si voleva sostituirlo al *lapislazzuli* ed oltremare naturale. Anche ora si va adoperando non infrequentemente. Fra i suoi pregi si annoverano il basso prezzo a cui si può vendere, la stabilità onde conserva all'aria il tono del suo colore, e la qualità che ha di ben coprire la superficie su cui si stende. Ma si appone un difetto, quello cioè di apparire violaceo vicino a lume di candela.

Secondo le proporzioni e le maniere osservate nel fabbricarlo, prende una composizione varia, in complesso può essere considerata siccome una mescolanza in proporzioni diverse di ossido di alumina, di ossido di cobalto con una tenue quantità di arseniato di cobalto, il quale però non vi si rinvenga costantemente.

Thenard pubblicò il seguente processo per ottenerlo.

Si comincia a trattare il minerale di cobalto (arsenuro, solfoarsenuro) con acido nitrico affine di ossidarlo e sciogliere il cobalto, indi vi si versa del fosfato di soda in soluzione, che ne precipita fosfato di cobalto insolubile, che si lava. In altra parte si prepara dell'idrate di allumina, ed allumina gelatinosa, precipitando una soluzione di allume con ammoniaca, si lava il precipitato accuratamente, e si ha in forma di gelatina.

Si mescolano in apparenza 1 p. del fosfato di cobalto con 1, 2 a 3 p. dell'allumina ottenuta di fresco, e si macina entro mortaio, sinchè non si scorgano più punti azzurri nella massa, tanto che siasi certi che tutto il colore fu uniformemente suddiviso. Si fa seccare la materia e si versa in crogiuolo, entro cui si calcina a temperatura alquanto maggiore del rosso di ciliegia. Compiuta la calcinazione e raffreddato il crogiuolo, se ne trae l'azzurro di cobalto in pezzi di facile disgregazione, che devono essere ridotti in polvere fina.

La bellezza del prodotto deriva dalla proporzione di allumina frammischiatavi; quando si mettono parti uguali di fosfato di cobalto e d'idrate di allumina, l'azzurro ottenuto prende un verde; con 4 a 5 parti di allumina ed 1 p. di fosfato appare di un azzurro chiaro.

Thenard volle sperimentare se colla costituzione dell'arseniato di cobalto si fosfato non si conseguisse un colore di maggiore purezza e vivacità e con parti uguali dei due ingredienti ebbe un bell'azzurro cupo, ma non talvolta tanto bello quanto adoperando il fosfato.

Ad impedire che il prodotto non contenga arsenico, Payen consigliò che si facesse arrostire il minerale e dissipare l'arsenico, prima di aggredirlo coll'acido nitrico, se non che i fabbricanti quasi mai si accomodarono al suo suggerimento, tanto che l'azzurro di Thenard suole rare volte mostrarsi privo di arseniato di cobalto.

Boullay Marillac modificò il processo primitivo mettendo la calce in allumina, e n'ebbe un prodotto che, per affermazione dell'inventore, sarebbe di un bellissimo azzurro, di tinta più viva e più vellutata che non l'azzurro di Thenard, tanto che tornerebbe acconcissimo per la miniatura. E qui noi reputiamo necessario che si avverta, come nella quantità della calce debbasi osservare una certa parsimonia, tanto da non formare mai un fosfato tricalcico, sapendosi dalla esperienza già citata a pag. 657 che, mentre

sul fosfato bicalcico e l'ossido di cobalto può essere un composto azzurro, sul fosfato tricalcico si otterrebbe grigio.

Binder modificò profondamente la maniera di preparazione, escludendo l'acido fosforico e valendosi solo dell'allume col cloruro di cobalto, calcinando a temperatura conveniente. Ecco con quali parole descrive il procedimento da lui immaginato:

« Faccio disciogliere nell'acqua 6 chilogrammi di allume, privo di ferro, entro vasi di terra o di piombo, filtro la soluzione bollente che raccolgo entro tino dell'altezza di 1 metro e 70 cent. e del diametro di 1 metro, già pieno ad un terzo di acqua pura e non contenente ferro, affine d'impedire che l'allume cristallizzi nel raffreddare. In appresso mi valgo della potassa (carbonato) per la precipitazione dell'allumina, sempre al mezo d'acqua, lasciando deporre, decanto il liquido chiaro soprastante, ve ne verso altra, e continuo i lavacri fino al punto che il cloruro di bario non levi più traccia di acido solforico.

« Faccio sciogliere 500 grammi di sesquiossido di cobalto in 1500 grammi di acido cloridrico della densità di 22° Baumé, evapore la soluzione a secco, faccio ridisciogliere il residuo entro 3 chilogrammi del detto acido, e nella soluzione faccio gorgogliare dell'acido solfidrico finchè siano precipitati i metalli estranei, filtro, evapore di nuovo a secco, e faccio sciogliere in ultimo il cloruro di cobalto ottenuto in tanto di acqua da residuare da 2 a 2 ½ chilogrammi di soluzione.

« Eseguite le due operazioni preliminari ora descritte, precipito con ammoniaca 2 o 4 chilogrammi della soluzione cobaltica, e più o meno, conforme alla intensità del colore che si vuole, avvertendo che non si deve eccedere colla ammoniaca, perchè l'ossido di cobalto si ridisciogliere bbe nell'eccedenza del reattivo. Raccolto e lavato il precipitato, lo verso nell'acqua in cui si ha stemperato l'allumina, agitando di continuo per mezz'ora, finchè i due precipitati rimangano commisti con intimità.

« Allorquando il liquido soprastante, dopo un certo tempo di quiete, accenna una tinta rosagna, è segno che un poco di cobalto si discioglie, in allora aggiungesi un altro poco di ammoniaca, si lascia in quiete, si decanta la parte chiara, vi si versa dell'acqua e si lava più volte per decantazione. Si raccoglie il precipitato su panniccio fino, si lega in alto perchè sgoccioli, si spreme, si trasporta in recipienti adatti per essicarlo nella stufa, e si calcina al rovente per due ore o due ore e mezza entro un crogiuolo di terra.

« Dopo che il crogiuolo sia raffreddato, ne traggo il prodotto e lo faccio macinare finamente con macina, mercare, perforare e passare per setaccio. Usando da 2 chil. 500 gr. e poco più della soluzione di cobalto, si ha il colore più bello; colle metà un colore più chiaro, e il peso mai scarso per la prima qualità di circa 600 a 630 gr., ed un po' meno per le qualità inferiori ».

Vendesi l'azzurro di Thenard ed in polvere ed in pezzi, e pel colore somiglia a sembrare all'oltremare artificiale. Resiste al calore, alla luce, agli acidi, all'acido cloridrico, al cloro ed agli alcali, e stemperato con olio copre egregiamente a somiglianza dell'oltremare, se non che perde al vuoto. Tuttavolta, per quanto apparisca sicuro, col tempo sbiadisce alquanto, e sembra per la riduzione in protossido dell'ossido di cobalto contenuto. Qualora si fosse scolorito stando in magazzino, si può ravvivare o scaldandolo all'aria e domandolo di continuo, ovvero macinandolo con un poco di bisolfuro di mercurio, e calcinando per sublimare il mercurio.

Verde di Rinmann — È detto anche *verde di cobalto*, e l'inventore lo preparava nel modo seguente:

Si prende un mezzo chilogramma di minerale di cobalto, privo al possibile di arsenico e di rame, e si fa sciogliere a caldo in 4 chil. di acido nitrico concentrato. Si decanta la soluzione dalla parte indissolta, e vi si versa una soluzione di mezzo chil. di calce marmo.

In altra parte si fa sciogliere 1 chil. di zinco in 5 chil. di acido nitrico, e, ciò eseguito, si mescolano le due soluzioni, che si diluiscono con 10 a 20 volte il loro peso di acqua, poi si aggiunge una soluzione di carbonato di potassa, con che si forma un precipitato, bianco in sulle prime, che poscia diventa rosso. Si lascia a deporre, si leva per decantazione, si raccoglie su tela la materia levata, si pone a sgocciolare in secco, e si calcina in ultimo a forte temperatura. Si svolge dell'acido carbonico, ed il residuo in ultimo una sostanza leggiera di un bellissimo verde.

Si può procedere con semplicità maggiore, calcinando una mescolanza di ossido di zinco e di ossido di cobalto, ma non si conseguono colori di tal bellezza da paragonarli al verde originale di *Rinmann*, ed a quello che si prepara col processo seguente.

Si scioglie nitrato di cobalto in poc'acqua, curando che il nitrato non contenga del ferro, si stempera ossido di zinco polverizzato nella soluzione, in guisa da formarne una specie di pasta, che si mescola a bagno di sabbia, e poi si calcina in crogiuolo fino al rosso oscuro. Riducendo in polvere il prodotto, ne ha un colore di un bel verde, tanto più intenso quanto meno di zinco fu adoperato. Mescolando 2 p. di ossido di zinco ed 1 p. di nitrato di cobalto, il verde riesce cupo, con 3 a 4 p. del primo ed 1 p. del secondo il verde appare di un tono più chiaro.

Barruel e Leclair immaginarono un altro processo, che consiste nel formare con 245 p. di ossido di zinco e il sufficiente di acqua una pasta molle,

aggiungervi 19 p. di solfato di cobalto puro e secco; mescolare intimamente, seccare in stufa; calcinare in forno di riverbero, al rosso scuro, per tre ore. Compiuta la calcinazione, e caldo ancora, si getta nell'acqua e, dopo il raffreddamento, si lava per decantazione e si fa seccare nella stufa.

Barruel e Leclair dordero il nome di *verde di zinco* al colore ottenuto, ma è chiaro come non altro sia che una varietà del verde di cobalto.

Il verde di Rinmann possiede le qualità di colore stabile, è vivace, copre egregiamente, ma essendo di prezzo elevato, non si può adoperarlo frequentemente.

Viola di cobalto. — Salvetat propose come materia colorante, che può aversi dal viola-azzurro al viola rosso, il fosfato di cobalto, preparato mediante la precipitazione di un sale di cobalto col fosfato di soda. Il tono del viola si dimostra variabile, secondo che la calcinazione più o meno forte, e più o meno con uniformità. Per la purezza del colore giova principalmente che si conduca la calcinazione in modo che tutte le particelle siano state soggiacenti ad un grado uguale di temperatura.

Rosa di cobalto. — Si stempera una certa quantità di magnesia con soluzione di nitrato di cobalto, concentrata, se ne fa pasta, si secca entro stufa, si calcina in crogiuolo di porcellana. Se ne ritrae un colore rosso, più o meno vivace, secondo la proporzione del cobalto.

È piuttosto una mescolanza che una combinazione (così almeno si afferma) e ha grande stabilità ed è un bel colore. Il prezzo forte impedisce che si usi, tranne che nella pittura fina.

Giallo di cobalto. — È il doppio nitrito di cobalto e di potassa, del quale è discorso in COBALTO (SALI DI). Fu studiato particolarmente da Saint-Evre, sia pel modo di sua fabbricazione, sia per le sue qualità come materia colorante, atta alla pittura. Quantunque non crediamo che fino ad ora fosse ricevuto tra i bei colori minerali di cui si vale l'artista, nondimeno ci parve opportuno di non trascurare di farne nota.

Si può preparare in più modi: o si versa nitrito di potassa in una soluzione acida di nitrato di cobalto, ove si svolgono vapori nitrosi, si depone del nitro cristallizzato, indi il liquido si scolora e si precipita il giallo di cobalto. Può ottenersi eziandio mescolando soluzioni concentrate a freddo del nitrato di cobalto e del nitrito di potassa, ovvero trattando colla potassa il nitrato di cobalto, fino ad averne un precipitato azzurro, mescolando questo con nitrito di potassa in lieve eccesso ed aggiungendovi un cattivo acetato, da una potassa, acido nitrico, ed anche, trattando colla potassa il nitrato di cobalto tanto che il precipitato, che dapprima è azzurro, sia passato al rosa, e poi facendo gorgogliare nel magma una corrente di gas bioxido di azoto. Coll'ultima maniera è prontissima la formazione del prodotto cercato.

Saint-Evre avendolo studiato dal lato della stabilità e riconosciuto che si scioglie pochissimo nell'acqua, nulla nell'alcool e nell'etere, che resiste all'acido solfidrico ed al cloro e sostiene il calore fino presso ai 100° c. senza che si alteri, variano inoltre la bellezza della tinta e la purezza, per cui è paragonabile al giallo indiano, e dev'essere classificato nel primo cerchio della scala cromatica di Chevreul, ne esaminò le qualità dal lato dell'applicazione pratica. Verificò che si può usare nella pittura ad olio e nell'acquarello, e da solo, e unito con altri colori senza che si guasti, e le sue prove durarono per un anno, ed inoltre le fece sperimentare da parecchi artisti, i quali, dopo i saggi eseguiti, se n'ebbero a dire appagati.

Hayes insegnò altro processo per la preparazione del giallo di cobalto: si fa una soluzione di nitrato di cobalto e che contenga un poco di potassa, vi si fa gorgogliare del vapore nitroso, aggiungendovi di tempo in tempo un altro poco dell'alcali: si precipita giallo si forma. Il vapore nitroso fu ottenuto dal bioxido di azoto indotto a mescolarsi coll'aria.

Probabilmente la carezza di quei colori di cobalto, in cui questo metallo abbonda, ha impedito che si adoperi frequentemente e che divenga parte della tavolozza.

Ossido di cobalto per la decorazione della porcellana e di altre paste ceramiche. — A produrre gli azzurri sulle porcellane e le maioliche, si pone in opera molto spesso un composto di cobalto, ed a tale effetto servono particolarmente l'ossido ed il carbonato. L'importanza principalmente dell'ossido e indurci a descrivere in questo luogo il processo industriale che è praticato in Germania per prepararlo quando si deve applicare per lo scopo indicato.

Si prende il minerale di cobalto e si arrostisce quanto più si possa completamente, si polverizza e si mescola con acido solforico in tale proporzione che si formi una densa poltiglia, la quale si versa entro crogiuolo e si fa digerire per un dato tempo al calore di 200 a 300° c. Si evapora indi a secco, si scalda a rovente e si tiene a questa temperatura per un'ora intera. Si trae il crogiuolo dal fuoco, si lascia raffreddare, se ne cava fuori la materia, si polverizza, si lascia con acqua bollente, si diluisce con acqua la soluzione e si neutralizza con un poco di acido solforico. Ciò eseguito, vi si sopraffonde una soluzione di carbonato di soda, sempre agitando, e si cessa dall'aggiunta del carbonato alcalino non appena il liquido abbia perduto la reazione acida, ed il precipitato che si ingenera comincia a divenire di color rosa in cambio di apparire giallognolo. Con questo mezzo tutto il ferro rimane precipitato in

sottoossidato con un poco d'ossido di cobalto, ma la maggiore parte del cobalto resta nella soluzione.

In altra parte si fanno fondere insieme 10 p. di potassa commerciale, 15 p. di sabbia silicea ed 1 di polvere di carbone, per ottenere il silicato solubile di potassa o vetro solubile; si polverizza la materia raffreddata, si fa sciogliere nell'acqua bollente, si decanta il liquido chiaro, e si versa nella soluzione di solfato di cobalto che fu già privata del ferro e dell'arsenico nella maniera descritta. Ne pigliano insieme del solfato di potassa che rimane sciolto, e si precipita un misto di silice gelatinosa e di ossido di cobalto con un poco di silicato di potassa. Sebbene non sia di bel colore, pure appare di un bruno aperto, nondimeno, quando sia data sulla porcellana e si esponga alla cottura, acquista un magnifico azzurro.

Inchiostri composti a base di cobalto. — Wurtz da prima, indi Morin e Trachsler osservarono che una soluzione di cloruro di cobalto, tanto diluita da sembrare colorata appena, quando si usa a scrivere parole o lettere disegni sulla carta, non dà segno palese, dopo che la carta fu secata e perchè tenga a temperatura ordinaria, ma scaldandola lievemente, tosto i caratteri o il disegno si svela con tinta azzurra, per dileguare di nuovo e nel raffreddare, e abbandonarsi sopra col fiato. Thenard spiegò il curioso fenomeno, desumendolo dal colore diverso che assume il cloruro di cobalto in soluzione, secondo che sia concentrata, o no, concentrata è azzurra, diluita è di un rosso roseo sensibile a molta prova, se si mirate lentamente. Quando si scalda, la soluzione del cloruro, ond'è imbevuta la carta, rimane concentrata e passa all'azzurro, quando si si alita sopra e si lascia raffreddare all'aria, ripiglia l'umidità perduta, ritorna al rosso e sembra scolorita.

Anche il nitrato di cobalto e l'acetato, quando siano mescolati con un quarto di sale marino, formano due liquidi che si possono adoperare come il cloruro per inchiostri simpatici. Si vuole fabbricare anche un altro inchiostro con cui si ottengono gradazioni effetti, e che si mostra colorato di verde per lo scaldamento della carta. Ecco in qual modo si prepara: si prende una parte di cobalto grigio (solfarsenuro di cobalto) e si scioglie in tre parti di acido nitrico, si diluisce con sessantaquattro parti di acqua, e vi si aggiunge del sale marino e del cloruro di ammoniaca. Col liquido che è poco colorito si scrive e si disegna sulla carta e nulla o pochissimo si vede, allorchè non si porta la carta al calore. Ma non appena si rimuove dalla temperatura accrescinta, i tratti debolissimi appaiono di un bel verde, il quale, nel raffreddare e stando all'aria umida, a poco a poco dilegua, se bene non pienamente. Sogliono talvolta, per divertimento, disegnare con inchiostro di Cina un paesaggio: alberi, campi e colline privi di verzura, indi coll'inchiostro simpatico aggiungono le foglie agli alberi e l'erba ai campi ed alle colline, e le pongono da osservare: parendo la natura spoglia d'ogni verde, ha sembianza di una veduta d'inverno. Poscia l'accostano al fuoco, ed immantinente si palesano foglie ed erba ovunque si tenne coll'inchiostro simpatico, onde in allora la veduta apparisce estiva: ponendo poi a raffreddare, il verde sbandisce e si occulta, e torna a raffigurare il tempo invernale.

Con altri cloruri metallici il cloruro di cobalto fornisce altri colori, con quello di mercurio dà pure un verde, con quello di zinco dà un violaceo, con quello di rame un giallo, con quello di rame ed il sale ammoniaco dà un verde smeraldo.

COCA (CERA DELLA *chim. geo.*) — È contenuta nel precipitato che la calce produce nell'estratto delle foglie di coca, preparato con soluzione alcoolica di acido solforico. All'analisi furni 80 2 per 100 di carbonio e 13 6 d'idrogeno, d'onde si trae la formula $C_{40}H_{40}O$, la quale corrisponde a quella della cera che si ricava dalla gramigna ed a quella della spermaceti secondo che furono determinate da Mulder.

Per ottenerla si estrarrà con etere il precipitato, si evapora il liquido etereo, si fa bollire replicatamente il residuo con alcool, e la soluzione alcoolica nel raffreddare depone la materia cerosa, bianca, amorfa, molto fragile, e che diventa elettrica per triturazione. È insolubile nell'acqua, si scioglie lentamente nell'alcool bollente, con facilità nell'etere, da cui talvolta, ma di raro, si ha in forma alquanto cristallina per l'evaporazione spontanea del solvente. Scaldandola, si fonde a 70° e si decompone a temperatura abbastanza elevata. Non è intaccata dagli alcali acquosi, ma scaldandola coll'idrato di potassa si decompone e vi si scioglie.

COCA (*farm.*) — Si deve al prof. Mantegazza la introduzione in Europa dell'uso della coca come medicamento, il quale nel 1859 pubblicò un'importante dissertazione sulle virtù medicinali ed igieniche della stessa nel fascicolo di marzo degli *Annali universali di Medicina*, editi in Milano. Il Weddel fino dal 1853 aveva dato in luce una memoria sulla stessa sostanza nelle *Memorie della Società centrale d'agricoltura*.

La coca, o foglia dell'*erythroxylon coca*, è usata, come riferisce il Mantegazza, in America da tre nazioni discendenti dagli Inca, e forma un commercio di 12 milioni di lire. Presa in infuso sono di lui sopra un senso stimolante particolare nello stomaco, e favorisce la digestione meglio delle altre bibite calde. Masticata in quantità di 4 a 16 grammi, eccita il sistema nervoso, rende più appropriati alle fatiche muscolari e più resistenti alle cause morbifiche esterne. La dose più gagliarda (da 30 a 60 gr.)

produce febbre intensa, allucinazioni e perfino il delirio, con azione eccitante sul cuore più del tè e del caffè. Somiglia per suoi effetti al *mate* ed infuso dell'*ilex paraguayensis*.

Il Mantegazza instituì non meno di trenta esperienze pratiche sulla propria persona per conoscere in quali rapporti l'uso della coca fosse con quello di altre bibite stimolanti, rispetto all'accrescimento dei battiti del cuore, e n ebbe

Per l'acqua	39,8
Pel *tè*	46,6
Pel *caffè*	70,0
Pel cocco	87,4
Pel *mate*	106,2
Per la coca	159,2

Stando al detto osservatore, vernon sostanza meglio della coca può render l'uomo atto a sostenere il digiuno, le intemperie e le varie cagioni alteranti e distruttive che tendono di continuo a decomporre il nostro fragile organismo. A suo dire, gl'Indiani della Bolivia e del Perù durano quattro giorni continui di viaggio, sebbene privi di alimento, ma purchè abbiano seco il loro sacchettino di coca, e così i minatori nelle miniere d'argento non sentirebbero le fatiche durissime e il cibo scarso e malsano se fossero privi di quella dose quotidiana di coca che loro si suole somministrare.

È manifesto che abusandone se ne avrebbero le tristi conseguenze che provengono dall'oppio, dall'hascisch, dal tabacco e dagli alcolici, tanto da condurre all'abbrutimento, al delirio ed alla pazzia.

Il Rossier replicò gli esperimenti che abbiamo qui accennati, e ne confermò le deduzioni quasi per intero, ma avvertendo che gli si mantenne l'appetito, essendo solo diminuita la voglia di cibarsi. Presone a digiuno il peso fu dapprima accelerato per qualche battuta, indi si rallentò, non ebbe aumento di traspirazione e di secrezione orinaria.

Rom, il quale si procacciò direttamente da Lima le foglie di coca, alle sperimentarie provò effetti diversi da quelli descritti dal Mantegazza: non aumento di pulsazioni e di battiti anche dopo la dose di 6 gr., l'appetito non gli diminuì, la traspirazione cutanea fu pertinace manomesta che accresciuta; influenza afrodisiaca, se lui non sensibile, ma verificata in altri, rallentamento dell'udito, lievissimi affoscamenti all'occhio, eccitamento considerevole nel sistema nervoso e nel muscolare, attività cerebrale aumentata (con dose di 2 a 3 gr. di foglie), più calma di quella prodotta dal caffè e senza agitazioni e tremiti nervosi, un lieve grado di ebbrezza, senza sonnolenza e peso al capo, senza di benessere e di contento, pensiero più pronto, più acuto e più chiaro, in breve, accrescimento mondato e duratore delle facoltà morali ed intellettuali, parola più facile e vivace, volontà più ferma, coraggio, risolutezza, perseveranza maggiore.

La masticazione della coca con può sorrogare il nutrimento, sebbene attenua la pena del digiuno, e ingagliardisce l'uomo e le forze muscolari. In Europa, dove il Rossier, ove il clima è più freddo che nell'America meridionale, la coca non può sopplire alla mancanza di cibo, tuttavolta, prendendone due moderate per intervalli di due o tre ore, giovarà al nostro la natura qualora si tratti di lavori faticosi straordinariamente, o di un lungo camminare.

L'uso della coca può essere di due maniere o come mezzo fisiologico, per eccitare, entro i termini normali, le facoltà intellettuali e della locomozione, come mezzo terapeutico per quei casi in cui sia necessario di sovraimmolare energicamente e rapidamente il sistema muscolare ed il nervoso.

Morren instituì esperienze sugli animali per meglio determinare l'azione della coca, e verificò che, avendoli tenuti a digiuno perfetto e con nutrimento non bastevole, morirono con prontezza maggiore allorquando loro fu data la coca, e perdettero anche più del loro peso. Ne conchiuse che, se mata l'uomo a sostenere meno dolorosamente la fame, non è perciò un alimento. Avendone studiato quando la influenza speciale che esplica sul sistema nervoso, trovò che la dose elevata provoca fenomeni somiglianti a quelli che darebbe la stricnina, mentre a dose temperata raffina in modo notevole la sensibilità, dilata la pupilla e rende non coordinati i movimenti.

La coca quando è masticata svolge un sapore quasi aloeso, amaro, con lieve costringimento ed un non so che di aromatico. La membrana interna della bocca rimane alquanto irritata, e si sente un blando calore che presto svanisce. La salva gema copiosa e s'impregna di un succo denso e verde. Qualora si continua a masticarne, la secrezione salivale diminuisce e si prova una secchezza sgradevole alla gola, per evitare la quale gl'Indiani costumano di mescolarla una lieve quantità di calce viva e di cenere ricca di potassa.

Le forme farmaceutiche con cui si amministra sono le seguenti:

Polvere di coca.

Coca in polvere fina	gr. 1
Zucchero	» 2

Si mescola.

Sciroppo di coca.

Foglie di coca	gr. 100
Acqua alcolizzata con 10 per 100 di alcole	» 500

Si macera in vase chiuso per due ore, in bagno

maria; si passa per istamigna e si spreme; si filtra; si fa sciroppo con 600 gr. di zucchero.

Ha sapore gradevole, è limpido perfettamente, e contiene i principii attivi di 1 gr. della pianta per 10 gr. di esso.

Elisire di coca.

Foglie di coca scelte accuratamente e bene conservate . .	gr. 100
Alcole di buona qualità, di 84 cent.	» 400
Zucchero	» 300

In altra formola, tenuto lo stesso quantità di zucchero e coca, l'alcole della stessa qualità è portato a 700 gr.

Si pestano grossamente le foglie, si estraggono in apparecchio di spostamento, coll'alcole; si spreme forte il residuo, e poi si fa bollire con 300 gr. di acqua, e colla decozione e lo zucchero si prepara uno sciroppo a cui si aggiunge la tintura alcoolica. Dopo 48 ore si filtra. Questo elisire contiene i principii di 2 gr. di coca per 100 gr. di esso.

Elisire di coca concentrato.

Estratto idroalcolico di coca, fatto a temperatura di 32°, e nel vuoto .	gr. 10
Acqua	» 30
Alcole	» 30
Zucchero	» 30

Ciascun grammo dell'elisire contiene 10 centigr. dell'estratto.

Consigliato da Reis nel colera ed in tutte le malattie gravi, nelle quali occorra uno stimolo pronto e gagliardo.

Si fa anche l'infuso con due o tre gr. di coca, o più o meno, secondo i casi o la prescrizione del medico.

COCAINA, $C^{17}H^{21}AzO^4$ (*chim. gen.*). — Alcaloide estratto dalle foglie di coca (*erythroxylon coca*). Le foglie di coca, per l'alcaloide che contengono, sono molto usate in America come medicamento. L'azione di quest'alcaloide è analoga a quella dell'atropina, ma occorre in maggior dose per portare uguali effetti, ne differisce però in ciò, che non ha azione alcuna sulla pupilla.

Fu scoperto da Niemann (1860). Il metodo di preparazione di questo chimico è poco conveniente, ed ora si estrae col metodo di Lossen, ottenendosi in tal caso sino a 0,2 per 100 di cocaina.

Ecco il metodo di Lossen: si fanno digerire le foglie di coca per più ore con acqua di pioggia, tra i 60 e 80°; si decanta il liquore e si ripete lo stesso trattamento. Si precipitano in seguito le soluzioni acquose con acetato di piombo e si toglie l'eccesso di piombo con un poco di solfato di sodio; si filtra e si concentra il liquido a bagno maria. Si rende alcalino con carbonato di sodio e agitasi con etere; dopo varii trattamenti simili con etere, si distillano le soluzioni eteree. Per evaporazione spontanea si ha la cocaina cristallizzata, impura. Per purificarla si fa cristallizzare varie volte nell'alcole.

Allo scopo di purificare la cocaina, si può anche dializzare la sua soluzione cloridrica; allora il cloridrato passa facilmente e resta separato dalle materie coloranti.

La cocaina è un alcaloide energico. Cristallizza in prismi appartenenti al sistema monoclinico. È inodora, solubile nell'acqua, poco in alcole e etere. Fonde a 98° e a temperatura maggiore si scompone.

La reazione più importante della cocaina fu trovata da Wöhler (1860). Questo chimico riescì a sdoppiarla, per l'azione dell'acido idroclorico a 100°, in un alcaloide che disse *ecgonina* (*vedi*) e in acido benzoico. Quest'operazione vuol esser fatta in tubi chiusi. Wöhler così spiega questo sdoppiamento:

$$C^{17}H^{21}AzO^4 + H^2O = \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{ac. benz.}} + \underbrace{C^9H^{15}AzO^3}_{\text{ecgonina.}}$$

Lossen poi trovò (1865) che in questa reazione vi ha formazione anche di alcole metilico, per cui fu indotto a modificare le formole della cocaina e dell'ecgonina.

$$C^{17}H^{21}AzO^4 + 2H^2O = \underbrace{C^9H^{15}AzO^3}_{\text{ecgonina}} + \underbrace{C^7H^6O^2}_{\text{acido benzoico}} + \underbrace{CH^4O}_{\text{alcole metilico.}}$$

Lo stesso Lossen considera la cocaina come *benzoil-metil-ecgonina*. Intorno alla costituzione chimica di quest'alcaloide nulla si sa.

Della cocaina si conoscono varii sali.

Il *cloridrato*, $C^{17}H^{21}AzO^4.HCl$, ottiensi facendo arrivare una corrente di acido idroclorico secco sulla cocaina. Cristallizza in prismi.

L'*ossalato* è cristallizzato. Il *solfato* è una massa gommosa che cristallizza dopo molto tempo. I sali doppii di *platino* e d'*oro* sono precipitati gialli, e forniscono molto acido benzoico per distillazione secca.

In generale i sali di cocaina precipitano per gli alcali caustici, carbonato di sodio, bicloruro di mercurio, ecc. Essi danno le reazioni caratteristiche degli alcaloidi in generale e così precipitano coll'acido fosfomolibdico, coll'ioduro di potassio iodurato, coll'acido picrico, ecc.

Le foglie di coca trattate con alcole amilico forniscono un altro alcaloide, non venefico, che Wöhler nominò *igrina* (*vedi*).

COCATANNICO ACIDO (*chim. gen.*) — Niemann

lo scoprono nel decotto delle foglie di coca, dopo che ne fu estratta la cocaina col mezzo del carbonato di soda. Svaporando il liquido rimane una materia amara, di un rosso bruno, le cui soluzioni sono tinte di un bruno verdastro scuro per mezzo del percloruro di ferro, sono precipitate dall'albumina e dall'emetico, ma non precipitano la gelatina. Possiggono potere riduttivo sui sali d'oro, anche a freddo.

COCLINA (*chim. gen.*). — Materia albuminoide, la quale costituisce le parti carnose della coccinaglia (Pelletier e Caventou). Somiglierebbe alla gelatina per taluna delle sue qualità, e per altre all'albumina ed alla fibrina.

COCCINICO ACIDO (*chim. gen.*) — Acido grasso volatile, speciale, che Pelletier e Caventou affermano di avere estratto dalla coccinaglia.

COCCINICO ACIDO (*chim. gen.*). — Quando si saponifica il burro di cocco si ottiene un acido grasso, che fu detto *acido coccinico* ed anche acido coccostearico, sulla composizione del quale e sulle proprietà chimiche che lo caratterizzano non vanno d'accordo. Brown lo trovò fusibile a 35°, Brandes tra 25 e 27°, Saint-Evre a 34°,7. Gerhardt tra 42 e 43°.

Oudemans si valse del metodo di Heintz per separare l'uno dall'altro gli acidi grassi, operando con precipitazioni frazionate del sapone dell'olio di cocco fatto colla baryta. Si precipitano gli acidi grassi col mezzo dell'acido cloridrico, si discioglono nell'alcool e si fanno cristallizzare.

Così facendo, potè verificare che l'acido grasso del burro di cocco è acido laurico, fusibile a 43°, misto con acido palmitico fusibile a 62°, con acido miristico fusibile a 53°,8, con esso trovò pure acido caproico ed acido caprilico, ma non acido oleico. Hinze confermò quanto aveva osservato Oudemans.

Ne consegue che i coccinati, la cocciniglia, il coccinoco e l'etere coccinico non erano che mescolanze.

Circa al metodo frazionativo usato da Heintz, veggasi in questa Opera nel volume 2° a pag. 118, ove ne è parlato con sufficienti particolari.

COCCINIGLIA (*chim. gen.*). — Insetto del genere *coccus*, tra cui specialmente il *coccus cacti*, d'onde si estrae una bellissima materia colorante rossa molto apprezzata nella pittura, e per colorire liquori, la quale è nota comunemente col nome di *carmino* (*rosso Carminio*). Vive su varie piante del genere *opuntia*, e più spesso sul nopale (*opuntia decumana*, o *cactus coccinifer*), sul *O. cactus* e sull'*O. monacantha*. È originario del Messico, ma la sua coltivazione fu allargata per molto altri paesi nelle Indie occidentali, a Zara, a Teneriffa, a Madera, in Algeria. Ne luoghi meno caldi non può sussistere e propagarsi. Si raccolgono solo le femmine, e si uccidono o mettendole al sole, o sopra lastre scaldate, od in forno, od immergendole per breve tempo nell'acqua calda. Coll'alcune modo l'insetto rimane di un colore alquanto rosso-bruno, mentre quando si uccide per essiccazione è di un grigio cenerino biancheggiante, colla superficie un po' argentina, in commercio si dà la preferenza alla coccinaglia che non fu bruciata coll'acqua calda.

Per separarne la polvere e le altre impurezze si dibatte entro sacchi e si stacci affine di far cadere la polvere più fina, le materie grossolane rimaste si mescolano in talgone colla carnata.

La coccinaglia quale si vende dal commercio, è in grani pressochè ovoidali, di 0m,002 all'incirca di diametro, spesse volte un po' concavi al di sotto ed arcuati al di sopra, rugosi, raggrinzati nella superficie, e fra le grinze si vede una sostanza bianca. Per farne una libbra (circa 350 gr.) ne occorrono 70 mila. È inodorosa, friabile, e contiene nell'interno una materia granulare rossa, riducibile colla triturazione in polvere sottile, di colore rosso scuro. Possiede sapore amaro ed un po' astringente e lascia poca cenere allorchè si abbrucia. Tuffata nell'acqua vi si rigonfia considerevolmente, si distende, onde si fa palese la sua forma naturale cogli anelli che sono nel corpo e le gambucce.

In commercio, stando al Chevallier, si distinguono tre sorte di coccinaglia:

1° La *grigia od argentina*, è quella di cui abbiamo descritti i principali caratteri.

2° La *rossa o rosso-bruna*, è quella che si prepara immergendo l'insetto nell'acqua bollente, indi seccandolo al sole. È più pesante della grigia, di forma irregolare, non è uniforme. Vi si discernono a mala pena gli anelli, che sono ben manifesti nella precedente.

3° La *nera o saccatilla*, detta anche *cocciniglia* nel Messico. È quella che si fa seccare su pietre scaldate. Ha colore nero bruno, lucente. Talvolta è pesante, concava da una parte, convessa dall'altra; altre volte è irregolare, piccola, ripiegata per ogni verso. Secondo l'opinione comune, per la bontà tiene il mezzo fra la grigia e la rossa. Gerhardt crede invece che sia migliore anche della grigia.

Si raccoglie ed vendo una *cocciniglia selvatica*, che si raccolta a San Domingo e nelle altre Antille ed in varie contrade dell'America. È piccolissima, leggiera, coperta di una polvere di aspetto cotonoso. È pochissimo stimata, perchè fornisce poca materia colorante.

Gerardin descrive quattro qualità distinte di coccinaglia in commercio:

1° Coccinaglia Honduras, che arrivano in Inghilterra, e dall'Inghilterra sono trasmesse agli altri paesi d'Europa, sono stimatissime e se ne distinguono tre varietà:

a) La *coccinaglia nera o saccatilla*, nerognola, e di un rosso bruno, lucente, con traccia di un tu-

gumento biancheccio. Fornisce una polvere rosso-cremisi, che diviene di un rosso cupissimo coll'acqua. È la migliore.

b) La *coccinaglia grigia* od *argentina*. Coperta di spolveramento biancheccio e perlaceo, il quale è formato da una sostanza vaporizzabile, che esaminata col microscopio mostra segni manifesti di cristallizzazione. Fornisce una polvere meno colorita, e che meno si fa cupa di quella della precedente.

c) La *coccinaglia rossiccia*, che non ha lo spolveramento biancheccio se non tra le rughe. È meno stimata delle due varietà descritte in antecedenza.

2° **Coccinaglie di Vera Cruz**, che giungono in Francia direttamente, a Bordeaux ed all'Havre. L'insetto dev'essere leggiero e rugoso. Quello che è in grossi grani, sfuggidi, con parti sminuzzate e resinose è meno stimato. Se ne hanno tre varietà come le Honduras, e portano gli stessi nomi e le stesse distinzioni.

3° **Coccinaglie delle Canarie.** — Arrivano da Cadice a Marsiglia. Sono molto stimate, e se ne hanno due varietà, l'*argentina* e la *nera*.

4° **Coccinaglie di Giava**, che arrivano direttamente in Olanda, d'onde si spargono in Europa. Sono piccole e rossigne e le meno apprezzate.

La coccinaglia quando è ben conservata può mantenersi senza alterazione per lungo tempo. Hellot ottenne dalla coccinaglia di cinquant'anni una tinta tanto bella quanto se fosse stata recente. Immersa nell'acqua, a poco a poco la colora di rosso, per ebollizione le cede una quantità notevole di carmino, ed oltre a ciò molte sostanze azotate e grasse, che trasfondono al carmino la proprietà di precipitare con varii corpi.

La decozione acquosa di coccinaglia pura produce le seguenti reazioni:

Cogli *acidi* passaggio del cremisi al rosso giallo, e posatura di lieve precipitato.

Cogli *alcali*, colore violaceo.

Coll'*acqua di calce*: precipitato copioso e violaceo.

Coll'*allume* volge al rosso viola, indi precipita.

Col *cloruro di alluminio* precipitato viola *rossigno*, mentre il liquido sovrastante rimane di un colore molto intenso di amaranto.

Col *cloruro acido di stagno* passa al giallo e produce un precipitato di colore rosso di ciliegia.

Col *cloruro di stagno comune* precipitato viola.

Col *percloruro di stagno*: volge al rosso scarlatto.

Col *protosolfato di ferro* volge al grigio viola, e precipita.

Coll'*acetato di ferro* forma un precipitato bruno, al quale col tempo si fa di un verde oliva.

Col *solfato di rame* } dà un precipitato viola.
Coi *sali di piombo* }

Col *nitrato mercuroso* precipitato colore di feccia di vino.

Col *nitrato mercurico*: precipitato bruno-rossigno.

Col *solfato di zinco* precipitato viola cupo.

John fu primo ad analizzare la coccinaglia, e vi riscontrò

Rosso di coccinaglia (carmino)	50,0
Grasso eroso	10,0
Materia animale	28,0
Cloruro di potassio » di ammonio Fosfato di calce » di ferro » di magnesia	1,5
Acqua	10,5
	100,0

Pelletier e Caventou vi riscontrarono una sostanza particolare azotata, la *coccina*, di cui si compone la parte carnosa dell'insetto, ed un acido, che non fu studiato, ed a cui si diede il nome di acido coccinico. Dalle analisi che ne instituirono, ne estrassero del *carmino* o materia colorante rossa; una *materia azotata speciale*, ossia la coccina; della *stearina*, dell'*olein*a, un *acido odoroso*, del *fosfato* e del *carbonato di calce*, del *fosfato di potasso*, del *cloruro di potassio*, ed un *sale potassico con acido organico*.

Ure ne determinò la composizione elementare relativa agli elementi organici, e vi trovò:

Carbonio	50,75
Idrogeno	5,81
Azoto	8,91
Ossigeno	36,53
	100,00

Oltre a ciò la coccinaglia contiene, come principio di massima importanza per le industrie, la *carmina* od *acido carminico* (vedi CARMINICO ACIDO).

Nell'estratto acquoso di essa fu trovata un'altra sostanza azotata e cristallizzabile, della formola $C^9H^{11}AzO^3$, omologa colla tirosina $C^9H^9AzO^3$, alla quale assomiglia davvicino nell'aspetto e nelle reazioni, e che rimane nella decozione dopo che ne fu precipitato l'acido carminico col mezzo dell'acetato di piombo acidulato, e d'onde si può estrarre, togliendo coll'idrogeno solforato la eccedenza del piombo e svaporando a sciloppo, si separa in forma di una massa cristallina, e può aversene una seconda cristallizzazione, concentrando di più l'acqua madre. Tale sostanza è insolubile nell'alcole e nell'etere, solubile senza decomposizione nell'acido cloridrico, decomponibile dall'acido nitrico concentrato, da cui per evaporazione si depongono cristalli di un acido nuovo. Coll'acido nitrico a caldo si decompone più a profondo e fornisce un residuo carbonoso. Può es-

mare disciolta dagli alcali, e riprecipitarne dagli acidi senza che rimanga alterata. Non sembra capace di ingenerare combinazioni definite nè cogli acidi nè colle basi.

L'acqua madre d'onde fu separata la sostanza suddetta, quando è secca, lascia una materia leggiera, corrispondente al 10 o 12 per 100 della cocciniglia, in parte solubile nell'alcole ed il rimanente nell'acqua.

Quando si fa bollire la cocciniglia con acqua, questa si colora di rosso intenso, che passa al giallo-rosso colla soda di galla e cogli acidi forti, ed un bel viola colla acqua di calce, è precipitata in violaazzurro coll'acetato neutro di piombo, in rosso di mattone coll'ammoniaca, in nero col perclorure di ferro ed in verde oliva quando è in grande quantità, in rosso scuro dall'allume. Ciò che rimane dell'insetto, dopo che fu bollito nell'acqua, è una materia animale, di colore brunastro.

Trattata la cocciniglia coll'alcole, gli cede la materia colorante rossa.

È poi molto diverso il suo potere colorante, secondo i luoghi d'onde deriva ed il modo con che fu preparata.

Il Preisser avrebbe dimostrato che nella cocciniglia non si trova la carmina già formata, e che questa risulterebbe da un principio incolore, il quale si produrrebbe nell'alterarsi. Per ottenere il principio incolore si tratta fino ad esaurimento la cocciniglia con etere, poi si fa bollire i residui in acqua ed avremo una decozione concentrata, aggiungendole ossido di piombo il quale si combina col detto principio. Decomponendo coll'acido solfidrico il precipitato piombico e feltrando se ne ha un liquido limpido, da cui si depongono cristalli incolori i quali si purificano con lavacri di etere e spremitura fra carta bibula.

È una sostanza d'odore sgradevole, poco solubile nell'etere, solubile facilmente nell'acqua e nell'alcole. La soluzione nel forte bollire si colora di rosso agli orli, e depone, concentrandola, fiocchi magnifici di carmino puro. Bollita col bicromato di potassa fornisce carmino ed ossido di cromo.

Trattato il principio incolore cogli acidi, in ispecie col nitrico, si colora di rosso e si scioglie, gli alcali pongono in bagno di un rosso violaceo. Precipita in bianco coll'acetato di piombo, ed il precipitato esposto all'aria piglia a poco a poco l'azzurro cupo.

COCCINIGLIA (ZUCCHERO DI) o ZUCCHERO DI CARMINO (*chim. per.*). — Nelle ricerche fatte da Hlasiwetz e Grabowski sull'acido carminico e di cui le date cenno in quest'Opera a pag. 621 del vol. III (vedi CARMINICO ACIDO), si disse della scomposizione a cui soggiace quell'acido allorquando si fa bollire con acido solforico debole, si divide, cioè, in una sostanza colorante, che fu chiamata rosso di carmino, ed in una materia zuccherosa della formola $C^{12}H^{10}O^{10}$. Tale materia zuccherosa può combinarsi col baryo, e dare origine ad un composto $C^{12}H^{10}BaO^{10}$, che è di aspetto gommoso, ma che può essere ridotto in polvere bianca quando sia ben secco. Essa quando è scaldata a 50° passerebbe la composizione mentovata $C^{12}H^{10}O^{10}$, ma tenuta per un certo tempo a 100°, perde una molecola d'acqua e si riduce in $C^{12}H^{8}O^{9}$. È poco solubile nell'alcole. Tenuta per lungo tempo a bagno marie, si va sempre più imbrunendo, perde di peso e spande odore di caramele.

Nel luogo citato la formola datane fu $C^{12}H^{10}O^{8}$; ma dev'essere corretta come qui si espone.

COCCINIGLIA (ASSAGGIO DELLA) (*chim. anal.*). — Essendo necessario di avere un mezzo spedito e sicuro per cercare e determinare la proporzione della materia colorante nella cocciniglia, dacchè da tale proporzione si argomenta e misura la bontà della merce, furono immaginati varii espedienti a questo uopo, che verremo descrivendo.

Si prenda qualche decigrammo della cocciniglia da esaminare, si schiaccia fra due monete da cinque lire, e con un coltello od una spatola di avorio su foglio di carta bianca, e poi si osserva la polvere ottenuta. Quella della cocciniglia nera è di un viola cupo, quella della grigia è di un viola alquanto meno cupo, quella della rossa è di un rosso viola. Una buona cocciniglia, polverizzata, ha un riflesso viola vivace e vellutato.

Robiquet, per determinare la forza colorante di una cocciniglia, ne scelse una delle migliori che tenne come tipo, indi, presone un dato peso, ed egual peso dell'altra da esaminare, e fattone due uguali soluzioni, le scolorì col cloro, dalla quantità di cloro adoperata per l'una e per l'altra desumse la loro diversa ricchezza di materia colorante. La più ricca ebbe uopo tanto più di cloro, quanto conteneva più di carmino rispetto all'altra.

Anthon, pigliando sempre il tipo per confronto, fece una decozione della cocciniglia e la precipitò con un sale di allumina. Dalla quantità del sale di allumina occorsa per le scole ottenne completo argomento quanto vi fosse di materia colorante e carmino.

Letellier si valse del colorimetro di Houton-Labillardière. A tale effetto prese 5 decigrammi della cocciniglia da esaminare, ed altrettanto della cocciniglia tipica, e le trattò ambedue separatamente, con un litro di acqua stillata, cui erano aggiunte dieci goccie di soluzione satura di allume, digerendo per un ora a bagno marie. Si esposero in allora i due tubi del colorimetro fino al grado 100° e si paragonarono le tinte. Alla più cupa si aggiunge tant'acqua quanto occorre finchè le due tinte siano eguali, poi si legge sul tubo, a cui si aggiunse l'acqua, fino a che grado arrivò il liquido in istato. Paragonando

numeri del tubo in cui sarà il liquido meno colorito con quelli dell'altro in cui, essendo più colorito, si dovette diluire, si trova il rapporto di forza colorante tra le due cocciniglie paragonate. Se, per esempio, si dovettero versare 50 parti di acqua per ottenere uguale tinta rispetto a quella del meno colorito, ciò significa che le qualità relative delle due cocciniglie stanno tra loro come 150 (la più colorante) a 100 (la meno colorante), cioè come 3 a 2.

Pedroni, il figlio, propose l'uso di un apparecchio speciale per le cocciniglie che continuò successivamente. Consta di una buretta graduata e di due liquidi di prova, il primo dei quali formato con mezzo litro di acqua in cui si sciolsero da 5 a 10 grammi di carbonato di soda ed ove si fa sciogliere tanto cloro quanto può fornirne 1gr,473 di perossido di manganese puro, e 0gr,10 cubi di acido cloridrico puro, diluendo poscia fino al litro. Il secondo liquido consta di 700 gr. d'acqua, in cui si sciolgono 31gr,665 di allume e in cui si versa ammoniaca liquida fino a comporre il litro. Si fa sciogliere il carmino (1 gr.) nell'acqua (1 litro) e se ne versa un mezzo decilitro in un recipiente graduato in 100 divisioni, indi si scolora col liquido contenente il cloro, si replica la stessa operazione col liquido contenente l'allume, sempre altro mezzo decilitro della soluzione carminata. Ciò eseguito e tenuto conto di quanto dei due liquidi decoloranti ne occorse per la soluzione del carmino, si prende 1 grammo di cocciniglia, si polverizza e si macerisca con acqua bollente fino ad avere un litro in totale, e poi se ne pigliano separatamente due mezzi decilitri, e si prova ciascuna porzione coi liquidi decoloranti: il numero dei gradi di ciascuno, occorso per la decolorazione della soluzione di cocciniglia, mostra quanto contenevano di carmino. Se ne fu d'uopo di 50 gradi, la cocciniglia conteneva il 50 per 100 di carmino puro.

Penny applicò l'azione commutatrice del ferricianuro di potasso sulla materia colorante della cocciniglia per determinarne il valore. Si prende 1 gr. di cocciniglia e si fa digerire con 30 cent. c. di soluzione diluita di potassa, si allunga con 24 c. c. di acqua calda, si lascia raffreddare, indi le si mescola una soluzione graduata di ferricianuro di potassa finchè il colore sia passato al giallo bruno. La soluzione del ferricianuro si fa con 1 gr. del sale e 200 cent. c. di acqua.

Bloch propose di valersi di una soluzione normale di acetato neutro di piombo, che precipita facilmente l'acido carminico, ma non può adoperarsi con sicurezza, perchè precipita molte altre materie organiche.

I fabbricanti ne fanno prova per via di tintura, con stoffa mordanzata, in bagno montato con 1 gr. di cocciniglia, tenendo a paragone un uguale pezzo di stoffa tinta in simil bagno di buona cocciniglia. È un metodo pratico e sicuro, che condurrebbe tuttavolta ad incertezze qualora la cocciniglia fosse mischiata colla materia colorante del legno di Brasile. Laonde è necessario che dapprima si esplori la cocciniglia, secondo insegna Persoz, facendone decozione, e versandovi acqua di calce, se la cocciniglia è pura il liquido rimane scolorito del tutto, se contiene brasilina rimane noto di viola intenso.

COCCINIGLIA (COLORE DELLA) PER REATTIVO (*chim. anal.*). — La soluzione di cocciniglia ha la proprietà di tingere in rosso di carmino un liquido che contiene dell'allumina, ma sedimentando passa all'arancio. Valendosi di tale reazione, Lachaze potè stabilire in quali casi avvenga la precipitazione o imperfetta o completa dell'allumina.

L'acido nitrico, l'ammoniaca e le soluzioni concentrate dei carbonati alcalini scolorano compiutamente la tintura di cocciniglia, a termine di un tempo breve, e solo dopo qualche giorno allorchè si tratta di soluzioni diluite.

Per preparare la tintura di cocciniglia come reattivo, si prendono da 3 a 4 grammi dell'insetto, si polverizzano e si trattano con 250 c. c. di una miscolanza di 2 a 4 volumi di acqua per 1 volume di alcole, indi si filtra.

Poche goccie di questa tintura versate in un litro di acqua stillata, a cui si aggiunge una sola goccia di ammoniaca, producono una soluzione sensibile, la quale è azzurrognola in sulle prime, indi di un rosso di carmino. Nell'esperimento descritto l'acqua non contiene che un *diecimilionesimo di ammoniaca*.

La tintura di cocciniglia è un reagente squisitissimo pel carbonato di calce, ne basta un *settantamilionesimo* in cento cent. c. di acqua perchè produca manifestamente un colorimento di carmino colla tintura. Anche lo stesso allume fa volgerla al rosso di carmino, dacchè vi è sull'incirca 1 cent. c. di un liquido contenente un *quattrocentomilionesimo* di allumina. Gli ossidi e i carbonati di zinco e di piombo agiscono in modo somigliante.

Con tintura di cocciniglia si possono meno liquidi titolati meglio che in altra maniera. Col suo mezzo si può determinare un *centomilionesimo* di potassa o di acido solforico. Essendo che poi l'acido carbonico non ha potere di trasmutarne il colore, perciò è da preferire alla tintura di tornasole per dosare i carbonati alcalini e terrosi contenuti in una soluzione.

COCCINIGLIA (FALSIFICAZIONE DELLA) (*chim. anal.*). — La cocciniglia, pel suo costo ragguardevole, fu spesso volte falsificata, aggiungendovi sostanze eterogenee che ne aumentano il peso senza modificarne di troppo le apparenze.

Si adoprò la polvere di *indaco* od anche la carmina per colorare la cocciniglia rosso-bruna (che è la meno stimata) e farla sembrare cocciniglia grigia.

La polvere di talco la si mescola in proporzione tale, da aumentarne il peso fino al 10 per 100 di più. Si congiunge la frode, dapprima sospendendo l'insetto al vapore d'acqua acciò si rigonfi ed ammolisca, indi si spolvera col talco e si dibatte. Se per avventura rimanesse troppo biancheggiante, si rende più bigio con un poco di piombaggine.

Per scoprire la frode, si frega la cocciniglia fabbricata tra le mani, al di sopra di un foglio di carta, e si raccoglie la polvere che ne cade. Essendo il talco un silicato naturale di magnesia, si può calcinare in crogiuolo d'argento con un poco di potassa caustica e sciogliere con acqua. La silice rimane in silicato solubile di potassa, riconoscibile dalla posatura gelatinosa che dà nascendo con un acido, la magnesia rimane indissolta e si distingue coi reattivi appropriati (vedi MAGNESIA *determinazione qualitativa e quantitativa*, chim. gen.).

Se la polvere staccatasi dalla cocciniglia fosse di cerusa, si riconoscerebbe pel suo annerire nell'acido solfidrico.

Si pone anche la cocciniglia sospetta nell'acqua e vi si lascia. Quando la cocciniglia è di buona qualità (la grigia) si gonfia, poichè forma avendo schiacciata si di sotto, e colla lente vi si riconoscono i dodici anelli che sono nel corpo di essa. Nella falsa le rugosità dovevano appianarsi, mentre il talco e la cerusa precipitano in fondo del liquido.

Altra falsificazione è quella di mescolarle limature di piombo o maglie, quelle saldature che adoprano i piombai. Si riconosce trattando qualche decigrammo della cocciniglia che si contiene entro mortaio di porcellana, stemperando la polvere in un poco di acqua, decantando, rinnovando l'acqua per togliere tutta la polvere di cocciniglia che vi rimane sospesa e raccogliendo le pagliuzzole metalliche che si depositano sul fondo del vaso. Si scaldano con acido nitrico, qualora siano di piombo solo, si sciolgono per intero, se di saldatura, una parte si scioglie ed una parte rimane in mistio di una polvere bianca (parendo di stagno). La soluzione nitrica, dopo scacciata l'eccedenza dell'acido, e sciolta coll'acqua, fornisce la reazione dei sali di piombo, precipita, cioè, in giallo coll'iodoro di potassio e col cromato di potassa, in bianco col solfato di soda, e in nero coll'idrogeno solforato. La parte bianca che non si scioglie, esposta su carbone al cannello fornisce un bottoncino metallico, solubile nell'acido cloridrico con sviluppo d'idrogeno, ed avente le qualità dello stagno.

I frodatori immaginarono anche di comporre cocciniglie artificiali, fabbricate con lucco di carpaggio ed allume, a cui si aggiunsero della terra, della sabbia, del vetro posto a rendere di cocciniglia consorta, poscia confermarono la pasta a pallottoline, che vagliarono per separarne le parti più minute. La falsa cocciniglia aveva colore rosso violaceo, era lucida, lucente, e con sapore mucilaginoso; macinata in mortaio si riduceva in una polvere violacea, stemperata nell'acqua bollente, si scioglieva in parte disaggregata, con precipitazione delle più pesanti, calcinata, dava un residuo fusa alcalinamente, nella proporzione del 45 per 100, in cui 20 per 100 di materia solubile nell'acido cloridrico. Trattata coll'acido cloridrico bollente fornì una soluzione colorantissima che posta a evaporare lentamente, depose cristalli violacei di cloruro di sodio.

COCCINIGLIA AMMONIACALE (chim. tecn.). — È un nuovo prodotto che si prepara facendo una soluzione di acido carminico nell'ammoniaca, e lasciandola a sè per qualche tempo. L'acido carminico e l'ammoniaca congiungono insieme coi loro elementi, in modo da ingenerare un composto ammidato, cui Schutzenberger assegnò la formola $C^{44}H^{20}Az^{2}O^{20}$.

Il nuovo prodotto si usa come materia colorante speciale, perchè, in cambio di dare nascimento a colori rossi di papavero selvatico o scarlatti, forma dei viola, degli amaranti, e tinte di fiore di malva. Trattato cogli acidi non volge al rosso giallastro, e precipita in viola col bicloruro di stagno.

Dal commercio si ha in tavolette ed in pasta. Quella in tavolette si prepara macerando in vaso chiuso, per un mese, una parte di cocciniglia macinata con tre parti di ammoniaca. Si decanta il liquido chiaro, gli si incorpora 0,4 di allumina gelatinosa e si evapora in bacino di rame fino a che sia svanito tutto l'odore ammoniacale. La materia, che ha densità sufficiente, è tagliata in tavoletta che usa mettere a seccare. Per preparare quella in pasta non si lascia macerare che per otto giorni, e si evapora in due terzi senza aggiungere l'allumina, è meno ricca per un terzo della cocciniglia ammoniacale in tavolette.

COCCININA (chim. gen.). — L'acido carminico trattato colla potassa caustica si decompone e ingenera gli acidi ossalico, succinico ed acetico (ed uno dei suoi omologhi), e di più una sostanza particolare, detta *cocciniina*, e la sua formola non peranco ben determinata, si suppone che sia $C^{44}H^{18}O^{8}$.

Si ottiene trattando coll'acido acetico bollente il prodotto della reazione che fu già venuto con un acido libero e con acqua, la cocciniina si separa dal liquido alcoolico, mentre si raffredda, in cristalli fogliacei, gialli splendenti, appartenenti al sistema rombico, e che, visti in massa, hanno un riflesso verdognolo. Osservati col microscopio, appaiono di un giallo di paglia, trasparenti, e polarizzano la luce.

La cocciniina è insolubile nell'acqua, solubile nell'alcoole e nell'etere, solubilissima negli alcali diluiti, con quali forma un liquido giallo, che stando all'aria passa al verde, poscia al viola, indi al por-

pora, costituendo una delle soluzioni più ossidabili che si conoscano. Sciogliendola nell'acqua contenente un poco di ammoniaca, e dibattendola all'aria, il liquido si colora di viola.

La coccinina sciolta nell'alcole acquoso colora di rosso il percloruro di ferro, in alcole concentrato, e trattata con amalgama di sodio, passa al verde e depone dei fiocchi; ma esposta all'aria la soluzione, muta all'azzurro d'endaco e depone una materia di un azzurro cupo, amorfa.

L'acido solforico concentrato scioglie a freddo la coccinina e forma un liquido giallo, che per riscaldamento passa all'azzurro, poichè succede un'ossidazione, la quale può essere provocata anche a freddo da un poco di perossido di manganese.

La coccinina assorbe il gas ammoniaco e dà nascimento ad un composto, la cui formola sembra essere $C^{16}H^{10}O^{5}$ AzH^{3}.

COCCINONICO ACIDO (*chim. gen.*). — Acido che fu scoperto da Erdmann fra i prodotti dell'azione dell'acido nitrico sull'acido euxantico (vedi EUXANTICO ACIDO).

COCCO (*Cocos nucifera*) (*chim. gen.*). — Palma, che cresce nelle Indie e nelle vicinanze di tutti i mari sotto i tropici. È di tale importanza pel nutrimento ed altri bisogni economici dei popoli, che dimorano nelle isole del Grande Oceano, che senza di esso non sarebbero abitabili le contrade equatoriali, dacchè vi si morirebbe di fame e di sete.

Fu da ciò che gli si diede il nome di *re delle piante*.

Il suo frutto è una drupa ovale od ellittica e trigona, grossa all'incirca come la testa d'un uomo, composta di un mesocarpo fibroso, che copre un endocarpo osseo, con tre pertugi alla base, con mandorla vuota nell'interno, e con un foro nella base, in cui si contiene l'embrione.

Allorquando raggiunse la grossezza conosciuta, se la mandorla non sia peranco formata, è piena di un liquido bianco, dolce, zuccherino, acidulo e rinfrescativo; dopo la maturazione, la mandorla consta di una polpa alimentare, di cui si cibano i selvaggi della Polinesia.

L'analisi fece conoscere la composizione seguente del liquido lattiginoso.

Mannite	3,825
Albumina	0,750
Gomma	0,250
Acqua	95,000
	99,725

Il mandorlo è composto, stando alle ricerche di B. Bizio, di

Olio di cocco	71,688
Albumina	7,685
Gomma	5,588
Mannite	1,505
Materia gialla	0,225
Fibra vegetale	14,950
	101,731

Brandes esaminò il frutto intero e vi trovò:

Inviluppo fibroso	0,49
Parte ossea	0,21
Polpa	0,36
Acqua del frutto	0,30
	1,36

Si può dire che tutte le parti della pianta giovano a qualche scopo. Si usano i fiori come pettorali, gli stessi, freschi e soppestati, forniscono un succo di sapore gradevole, che fermentando si converte in aceto fortissimo. La gemma terminale, cruda o cotta, si mangia come cibo delicato e si confetta col nome di *achar* o di *atchar*.

Dalla noce immatura si trae il liquido dissetante, il quale per fermentazione ingenera una specie di vino, detto *vino di cocco*, e per distillazione se ne ha dell'alcole. Il mandorlo è commestibile; l'olio o burro che se ne spreme giova come purgativo e vermifugo, ed anche per l'illuminazione. La parte ossea è incisa per farne vasi, piatti, cucchiai, pipe e lavori di ornamento. Dalla scorza si trae una fibra grossolana, con che si formano tele e corde, e già si fila in Europa, volendolo coprire di un investimento di cotone per certi tessuti di filo grosso. Colle foglie o si nutriscono gli elefanti, e se ne compongono ventagli, parughe, ombrelli, cappelli, ecc., e colle loro nervature si fabbricano nettadenti e scope.

La parte lignea abbruciandola fornisce un bel carbone di un nero vellutato, utile alla pittura, ed un olio empreumatico. Col tronco si costruiscono mobiglie, valendosi in ispecie della parte verso la radice, ove il legno è durissimo e sostiene un bel pulimento.

COCCO (*chim. tecn.*) — Il cocco (*cocos nucifera* Linn.) è una pianta della famiglia delle palme, tribù delle cocoinee, il quale cresce spontaneo o si coltiva in vicinanza del mare in tutta la zona intertropicale. Questa palma è forse la pianta più utile che si conosca, o almeno è quella che serve a maggior numero di applicazioni, e gli Indiani, per esprimere la sua importanza negli usi della vita, sogliono chiamarla il *re dei vegetali*, e ripetono spesso che le sue applicazioni sono eguali in numero ai giorni dell'anno. Senza questo palmizio le isole del Grande

Oceano Pacifico sarebbero inabitabili, perchè gli uomini vi perirebbero di fame e di sete e mancherebbero e di vestire e di case, mentre po sono procurarsi una facile esistenza con poche piante di cocco. Percorrendo uno di quei paesi della zona torrida si trovano spesso vasti tratti di terreno affatto incolto e privo di ogni utile vegetazione spontanea, perchè i rari abitanti si limitano a coltivare poche piante di cocco le quali forniscono loro tutto ciò che in Europa si estrae non solo da parecchie piante diverse erbacee ed arboree, ma ancora da alcuni animali domestici.

Il fusto del cocco, che è cilindrico, eretto, non ramificato, si eleva all'altezza di 20 a 30 metri e ha circa un mezzo metro di diametro. Porta alla sommità un grosso ciuffo di foglie gigantesche, lunghe circa sei metri. Per tale carattere somiglia alle altre palme, e vi somiglia ancora per la forma degli spadici che sono gigantesche. Invero ciascuno di essi porta circa venti frutti (detti noci di cocco) più grossi della testa di un uomo, che si raccolgono a epoche diverse, quattro o cinque volte all'anno.

Il primo involucro del frutto è bianco al di fuori e nell'interno è formato da una grande massa fibrosa, la quale è adoperata dagli Indiani per calafatare le navi, e serve meglio che la stoppa di canapa, perchè guasta di più e meno facilmente si corrompe. Giova ancora per fabbricare spago e ogni sorta di corde.

L'endocarpo stesso serve a fare ogni sorta di utensili e perfino il vasellame da tavola.

Entro l'endocarpo si trova la parte più utile del cocco per l'alimentazione. Infatti, quando il frutto ha raggiunto la sua grossezza normale, mentre il mandorlo non si è ancor formato, è ripieno di un liquido bianco, agro-dolce, limpido, che si estrae per incisione e si adopera qual rinfrescante e per togliere la sete. Da ogni frutto se ne estraggono circa 2 litri.

Il mandorlo maturo è l'alimento più serio degli abitanti della Polinesia, si adopera per fare una gradevole emulsione che serve come il latte degli animali.

Il mandorlo tenero ha la consistenza della crema e serve a fare parecchie vivande, esso è il cibo degli abitanti di Taiti, e se ne ottiene un grasso più fluido di quello che si estrae dal mandorlo affatto maturo, il quale serve di condimento e per illuminazione.

Quando le palme a cocco sono tanto invecchiate che danno poco frutto, si abbattono e il loro legno serve per fabbricare le capanne, talvolta si trasporta anche in Europa e serve, al pari del legno di altre palme, per fabbricare molti oggetti. La corteccia alla base delle foglie è formata da una specie di rete, con cui si fanno stuoie ed altri oggetti di uso comune molto resistenti, la stessa materia quando è meno invecchiata è una sorta di tessuto naturale che serve per gli indigeni come le stoffe prodotte dall'industria, e giova a fare una specie di pergamena da scrivere.

Le foglie intere servono come tegole per le capanne, tagliate in varie maniere, possono essere foggiate a treccie e servono per fare vasi, ombrelli, stuoie, panieri, tende, ecc. Quando sono secche si adoperano come le spate per fare certe torce usate dai Cinesi e dagli abitanti della Polinesia. Le loro ceneri sono ricche di alcali e perciò sono fra le più pregiate.

La gemma terminale dell'albero si chiama cavolo-palma, per l'analogia di forma col cavolo comune. Questa gemma naturalmente non può essere tolta dall'albero senza che questo perisca, perciò si taglia di rado, e cucinata in varie maniere forma la vivanda più squisita dei paesi intertropicali, la quale viene ammannita soltanto nelle occasioni più solenni.

Facendo incisione al gambo degli spadici, ne cola un liquido bianco zuccherino, il quale dopo la fermentazione si converte in una bevanda alcoolica detta vino di palma. Distillato dà una buona acquavite, detta arrak. Questo vino può subire la fermentazione acida e si converte in aceto.

Lo stesso liquido bianco concentrato coll'ebollizione depone uno zucchero usato dagli indigeni.

I medici indiani prescrivono decotti di radici di cocco nella cura delle febbri.

Colla segatura del tronco si prepara una sorta di inchiostro da scrivere.

Nella stagione dei venti secchi si distaccano le diramazioni più piccole delle foglie o le fogliolone. Dalla cicatrice prodotta scola una gomma che si condensa in piccole goccie o lagrime solide, che si chiamano *gomme di cocco*.

Dal fusto geme talvolta un prodotto analogo, il quale nella isola di Taiti è chiamato *pua-pua*, e, quantunque candido, si usa dalle donne come pomata per i capelli.

Il mandorlo o albume di cocco si manda da molti anni in grande quantità in Europa, ove se ne estrae il grasso per fabbricarne candele e saponi, questi ultimi hanno sopra quelli ottenuti con altri grassi il vantaggio di dare molta schiuma, di rendere morbida la pelle, e perciò sono molto usati come cosmetici.

Burro di cocco, sua estrazione e proprietà. — Si conoscono parecchi modi di estrarre il burro o grasso di cocco dai mandorli. Il migliore sarebbe quello di bollirli, dopo averli ridotti in farina, col mezzo del solfuro di carbonio, giacchè colla compressione o con altri mezzi non si può ottenerlo bene, specialmente in inverno, per la consistenza solida del grasso alla temperatura dei nostri climi.

Si suole invece per lo più disaggregare prima alquanto il mandorlo esponendolo ad una corrente di vapore d'acqua, poi si macina e si comprime con forti torchi, operando, possibilmente, a temperature vicine a + 30°; altri invece fanno bollire una acqua

il mandorlo, poi le riducono in pasta che viene compressa. Così si ottiene un liquido di apparenza lattiginosa, che, riscaldato a poco elevata temperatura, lascia separare il grasso fino alla superficie.

Il punto di fusione del burro di cocco non è costante per tutte le qualità del medesimo, ma in generale è di + 20°. Va soggetto ad ossidarsi ed separarsi dall'albume che vuole con esso; egli è per ciò che il mandorlo di cocco che si trova nel commercio europeo mostra di rado conserva il sapore squisito che ha nei paesi di origine poco dopo che il frutto fu tolto dalla pianta.

Secondo Brandes e altri, il burro di cocco contiene olema e cocconina; ma altre ricerche più recenti misero in dubbio l'esistenza dell'olema nel cocco e mostrarono che la così detta cocconina è una miscela di parecchi gliceridi diversi. Difatti dal sapone di cocco si possono separare gli acidi caprinico, caprilico, laurostearico, palmitico e miristico.

Residuo della estrazione del burro di cocco, o mandorlo. — Nelle Indie il residuo dell'estrazione del burro di cocco si adopera da tempo immemorabile per l'alimentazione di alcuni animali domestici.

Questa applicazione dovrebbe a nostro avviso consigliare gli agricoltori di far assaggio presso di noi non più residuo del panello o sansa di cocco, residuo dell'estrazione del burro, almeno nei luoghi vicini ai laboratori ove si trattano grandi quantità di mandorle di cocco per trarne il grasso.

Gli inglesi apprezzano meglio questa sostanza alimentare, succedanea dei foraggi, e ne fanno acquisto perfino in Italia per trasportarla nel loro paese.

Il panello di cocco non può giovare come nutrimento ad alcuni animali adoperati solo perchè non viene ruminato, ma servirebbe assai bene mescolato nei foraggi, e di esso gli animali sono ghiotti, perchè ha il sapore di nocciuola arrostita e non ha nessuna qualità acre particolare.

Da alcune ricerche, fatte da chi scrive, sul panello ottenuto nel laboratorio del dottore chimico industriale sig. L. Mazzocchetti di Torino risulta che esso contiene 4,22 p. 100 di azoto e che, trattato con solfuro di carbonio, può fornire ancora il 15 p. 100 di grasso, perciò mentre è abbastanza ricco di azoto, è ricchissimo di materie grasse. Quindi deve avere potere nutritivo assai superiore a quello degli altri panelli che si usano per alimentazione del bestiame. La composizione del detto panello è la seguente:

Acqua (secondo il panello 100°)	p.	100
Grasso (estratto con CS²)	»	152
Sostanze solubili nell'acqua (glucosio, gomma, principio albuminoide, materie estrattive, ecc.)	»	219
Sostanze insolubili (cellulosa, materia amidacea insolubile, ecc.)	»	529
		1000

COCCO (GOMMA DI) (*chem. gom.*). — La gomma di cocco venne studiata in questi ultimi anni da Lepine. Essa è gonfia nell'acqua senza deformarsi, colora l'acqua in giallo, le dà un sapore dolciastro, reagisce acidamente, ha la proprietà di ridurre il tartrato cuprepotassico. Si discioglie negli alcali, trattata coll'alcole a 82° se ne ottiene una sostanza cristallina che si depone coll'evaporazione spontanea del liquido, i cristalli contengono aderente una materia gialla amorfa. La stessa sostanza si ottiene trattando coll'alcole l'estratto acquoso, o coll'etere il macerato acquoso della gomma, oppure sciogliendo la gomma nell'acqua acidulata, neutralizzando con un acido e agitando coll'etere.

La detta sostanza cristallizza in cubi o in prismi che contengono sempre la suddetta materia colorante gialla. I cristalli non si alterano a 100°, bruciano senza residuo sopra una lamina di platino, spandendo odore di caramello, scaldati in un tubo chiuso a non dec. capi prima fondono poi si sublimano senza alterarsi. Sono poco solubili nell'acqua, di più nell'etere e nell'alcole. Hanno reazione acida, riducono il tartrato di rame e di potassa, precipitano in bianco coll'acetato d'argento, coll'acetato di piombo e col cloruro mercurico. Si disciolgono nell'acido nitrico, la colorazione rosso rubino col solfato ferroso, questo ultimo colore non scompare col riscaldamento, ma viene distrutto col cloruro d'oro. È probabile che questa sostanza sia un glucoside, ma finora è stata troppo poco studiata per asserirlo con certezza.

COCCO (SAPONE DI) (*chim. tecn.*). — Si può coll'olio o burro di cocco fabbricare un sapone bianco, solido come il marino e di ottima conservazione, operando a caldo colle lessive alcaline, ma è lavoro difficile dispendioso, e che non torna utile se non allorquando si abbiano ad usare per toletta, caso nel quale il prezzo di vendita compensa il costo di fabbricazione. Si procede saponificando direttamente con lessiva forte separando dalla materia grassa una sostanza mucilaginosa che gli è commista, la quale rimane precipitata col mezzo della lessiva colla congiunzione di albumina coagulata. Ma siccome tale sostanza è in proporzione notevole nell'olio di cocco, perciò la quantità del sapone ottenuto riesce scarsa rispetto alla quantità dell'olio adoperato, ed occorre un terzo di più di soda e maggiore durata del calore, quindi consumo maggiore di combustibile. Nondimeno l'eccellente qualità del prodotto è tale per la sua durezza, la proprietà di spumeggiare copiosamente quando si stempera con acqua, la candidezza e l'attitudine a ricevere fragranze delicate, che si usa fabbricarlo per le profumerie, ed ecco in qual maniera si procede.

Si commisciano a caldo tante quantità dell'olio con lievia di sale di soda caustica a 30° di densità, e si aggiunge acqua di mano in mano che

evapora per l'ebollizione, e per altro olio, in modo che il volume della lisciva rimanga uguale a quello dell'olio.

Allorquando la saponazione sia compiuta, cioè la soda sia dolcificata, si aggiunge altro alcali, tanto che il liquido produca un'azione mordente vivissima sulla lingua, indi s'insufla la massa con una soluzione di sal marino a 15° di densità, che fa separare il sapone dalla lisciva. Questa si raccoglie alla superficie in forma di pasta, e nell'acqua madre rimane una specie di gelatina viscosa, che s'addensa e si rappiglia durante il raffreddamento. Allorquando la bollitura fu protratta abbastanza perchè il sapone sia interamente separato, si toglie dal fuoco, si lascia in quiete per qualche minuto e si tolgono le lisciive dense, sostituendole con altre ben chiare e della densità di 25°, e si aggiungono successivamente altre porzioni di olio, curando di non oltrepassare i limiti, al di là dei quali la materia saponosa cesserebbe di mantenersi separata. Quando succedesse un tale inconveniente, farebbe d'uopo aggiungere del sale marino e togliere le acque madri, e ciò con grave spesa e perdita di tempo, ma operando con precauzione, cioè aggiungendo l'olio a poco per volta, si riesce, seguitando a bollire, ad introdurre nuove dosi d'olio e di lisciva senza guastare il sapone già formato. Allorquando l'acqua madre sottoposta alla pasta saponacea divenne densa ed incapace di decomporre nuovo olio, si toglie e si surroga con altra lisciva, continuando finchè tutto l'olio sia saponificato. Si purga diligentemente la pasta dalle parti mucilaginose, e si fa granare e cuocere come pel sapone comune, con lisciive chiare e caustiche a 20° di densità. Avutasi la granatura regolare, si lascia in quiete, si tolgono le lisciive e si stempera la materia in altra lisciva di 14°, che toglie al sapone l'eccesso dell'alcali, e che però acquista la densità di 18°. Separata anche questa lisciva, le si sostituisce una soluzione molto satura di sale marino, la quale si impadronisce di altre alcali eccedenti che è nel sapone, e diviene abbastanza densa per tenere a galla la pasta, già divenuta di discreta tenacità.

È necessario che si tenga coperta la caldaia dopo aver tolto il fuoco, e di sottrarre la lisciva non appena la separazione sia compiuta, dacchè, qualora il sapone si raffreddasse di troppo, rimarrebbe tutto rappreso in massa. Si cola negli stampi in luogo caldo e si rimuove alquanto per meglio allegarne le parti, e così facendo si ottiene uno dei più bei saponi solidi che si conoscano in profumeria.

COCCODEA VIRIDIS (*chim. gen.*) — Pianta la quale contiene una materia verde, sua propria, la quale, stando a Salm-Horstmar, differisce dalla clorofilla.

COCCOGNIDICO e COCCOGNICO ACIDO (*chim. gen.*). — Gobel avrebbe estratto quest'acido dai semi del *daphne gnidium*, trattandone l'estratto alcoolico con acqua che lo discioglie. Cristallizza in prismi incolori, acidissimi, solubili nell'acqua, e la soluzione non precipita nè coll'acqua di calce, nè col cloruro di bario, nè coll'acetato di piombo, nè col solfato ferroso.

COCCOLA DI LEVANTE (*chim. gen. e tecn.*). Vedi *Appendice* a questo volume.

COCLEARIA (*chim. gen.*) — Genere di piante crucifere, a cui appartengono il ramolaccio e rafano rusticano e la cochlearia comune, di sapore acre, che loro è comunicato da un olio volatile solforato, somigliante per l'odore a quello di senape.

La *cochlearia officinalis* contiene 93,2 per 100 di acqua, e fornisce 1,6 per 100 di ceneri, le quali, stando al Grieseler, sono ricche di potassa, mentre, stando al Braconnot, contengono della soda. L'alcali è combinato in parte coll'acido nitrico, ed in parte con un acido organico, che dal Braconnot fu supposto acido malico.

La *cochlearia anglica* fu analizzata da Herapath, il quale estrasse dalle parti verdi della pianta fresca 2,42 per 100 di cenere, e dalle parti verdi, ma secche, 21,1 per 100 di ceneri, di cui 78,1 per 100 erano solubili, e 21,9 per 100 insolubili nell'acqua.

Componenti delle ceneri della cochlearia anglica.

Materie solubili	
Potassa	0,1
Soda	7,7
Acido carbonico (CO^2)	3,6
Acido solforico (SO^3)	3,1
Cloruro di sodio	63,6
Materie insolubili	
Carbonato di calce	7,2
» di magnesia	1,3
Fosfato di calce	10,3
» ferrico	0,6
Silice	2,5
	100,0

COCLEARIA (ESSENZA DI) (*chim. gen.*) — Il ramolaccio posto a distillare con acqua fornisce un olio essenziale, ma è diverso dall'essenza di senape. Sembra che nissuna formata nella radice della pianta, e si può, pestando le radici fresche e riducendole a polpa, ottenerlo per distillazione senza uopo d'acqua. Il modo migliore di prepararlo consiste nel tagliuzzare minutamente le radici, e distillarne 3 p. con 2 p. d'acqua entro storta di vetro, perchè, qualora si adoperasse un alambicco di rame, si avrebbe formazione di solfuro di rame, e si raccoglierebbe pochissimo di essenza. Da 100 parti di radici si ottengono 0,05

di essenza grezza, che si purifica per rettificazione con acqua e dissecamento col cloruro di calcio.

L'essenza grezza è di colore giallo chiaro, più densa dell'acqua, di consistenza come l'essenza di cannella, di un odore gratissimo di ramolaccio, di sapore da prima dolciguo, indi pungente e bruciante, e che infiamma il palato e la lingua. Svapora lentamente. Lasciata in contatto dell'acqua per un anno, rimane distrutta, con formazione di aghetti argentini, i quali hanno l'odore del ramolaccio, eccitano l'irritazione in gola, si fondono e volatilizzano al calore e si sciolgono lentamente nell'alcole. L'essenza purificata e scolorita è della densità di 1,01. Gli acidi nitrico e solforico e il cloro la decompongono; l'ossido di piombo ne ingenera sinapolina, l'ammoniaca ne dà tiosinammina. Poichè sarà solubile nell'acqua, la soluzione precipita in bruno coll'acetato di piombo, e in nero col nitrato d'argento.

L'essenza poi di *cochlearia* si ottiene distillando la pianta con acqua. È di color giallo, di odore pungente, della densità di 0,942, e bolle fra 156 e 159°. Si scioglie facilmente nell'alcole, e tale soluzione, detta *spirito di cochlearia*, si può preparare distillando coll'alcole l'erba pestata.

Gerseier opinava che l'essenza di cochlearia sia un omologo di allile, della formola $C^{6}H^{5}S^{+2}O^{16}$. Non esiste formata nella pianta, ma si produce per l'azione dell'acqua e della mirosina sopra una sostanza neutra contenuta nella cochlearia, che Winckler riuscì a separare, e che convertì in essenza col mezzo dell'azione combinata della calce e della mirosina.

Hoffmann, che ultimamente ebbe ad esaminarla (1869), la riscontrò differentissima da quella di senape, colla quale parecchi la confusero. Bolle tra 150 e 160° (quella di senape a 147°), col ammoniaca ingenera una sostanza cristallina, fusibile a 135°, che è la tiosinammina della cochlearia.

Analizzandola, ed analizzando pure il composto cristallizzato, trovò che corrisponde ad un prodotto, il quale sarebbe l'essenza di senape della serie allilica:

$$C^{6}H^{5}AzS = \left.\begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ CS \end{matrix}\right\} Az.$$

Quando si tratta col solfuro di carbonio e l'ossido di mercurio la butilammina dell'alcole butilico di fermentazione, se ne ha un'essenza di composizione uguale, ma solo isomera coll'essenza naturale, perchè ha odore diverso e fornisce un idrato ammoniacale fusibile a 90°.

COCLEARIA (*ferus*). — La cochlearia propriamente detta è la *cochlearia officinalis* L., pianta annua della famiglia delle crucifere, tribù delle siliquose. Cresce spontanea sul litorale del mare nelle regioni non meridionali e in alcune regioni montuose in riva ai ruscelli, e viene anche coltivata.

Il suo fusto è alto circa 30 centim., tenero, debole. Le foglie inferiori, diverse assai dalle superiori, sono arrotondate e un poco concave a modo di cucchiaio, donde il nome della pianta. I suoi fiori sono bianchi, e quando essi cominciano appena a sbocciare le foglie sono assai ricche di una sorta di olio essenziale.

Parendo veramente che, almeno in gran parte, quest'olio non si trovi allo stato libero nel tessuto cellulare della pianta, ma si trovi allo stato di accoppiamento e divenga libero soltanto per una cagione analoga a quella che diviene libera l'essenza di senape dal mironato potassico per l'azione della mirosina, perciò non si deve mai trattare bruscamente con acqua bollente questa pianta per estrarne il principio attivo.

Questa pianta, di cui si usano le foglie, ha le proprietà generali di quelle della stessa famiglia ed è usata come antiscorbutico, è ancora stimata diuretica e rubefacente.

Colla cochlearia si prepara un idrolato distillando le foglie contuse, previa macerazione a freddo.

Si prepara un succo pestando le foglie e colando il liquido a freddo per tela fitta. Il succo riscaldato in vasi aperti perde gran parte del suo principio acre.

Se ne preparano sciroppi, tinture vinose e idroalcoliche, avvertendo sempre di pestar le foglie di cochlearia prima di metterle a contatto con liquidi alcolici, affine di mettere in libertà tutto l'olio essenziale.

Le foglie secche non sono usate, perchè spesso sono morti affatto, sempre sono meno attive. Esse difatti possono soltanto sviluppare ancora una piccola quantità di olio essenziale quando, dopo essere state essiccate all'ombra e a bassa temperatura, vengono contuse e poste a contatto dell'acqua fredda.

La *cochlearia armoracea* L. è un'altra specie dello stesso genere, conosciuta spesso coi nomi di *barbe forte*, *rafano*, o di *rafano rusticano*, la cui radici sono usate non solo in medicina, ma ancora nell'economia domestica per fare salse con olio, aceto e altri condimenti.

Questa cochlearia differisce assai per le forme dalla precedente. È perenne, è indigena dei luoghi umidi e montuosi, e viene coltivata negli orti. Le sue foglie inferiori grandissime, somiglianti a quelle dei romici, sono assai diverse da quelle superiori, che sono piccole e frastagliate. Il fusto è alto circa 70 centimetri, i fiori sono bianchi.

La parte sotterranea, chiamata impropriamente radice, è un vero rizoma indeterminato che si allunga come quello di tutte le piante che ne sono munite, inoltre, sia per questa circostanza, che per la rusticherza della pianta, si propaga facilmente di per sè nel terreno umido degli orti e non richiede quasi coltura.

Questi rizomi hanno un diametro vario da 1 a 3 centimetri, secondo le varie sorta di terreni.

I rizomi interi sono inodori, ma tagliati e contusi sviluppano un forte odore analogo a quello della coclearia precedente, il quale è dovuto allo svilupparsi di vapori di un olio solforato, che si sviluppa nelle stesse condizioni e per le stesse cagioni.

Secondo Lohoff, la radice di rafano contiene olio volatile, albumina, amido, gomma, zucchero, legnoso, resina amara, acetato e solfato di calce.

L'olio volatile è liquido, denso, giallicio, più pesante dell'acqua, di odore acre insopportabile, che eccita la lacrimazione. È poco solubile nell'acqua, molto nell'alcole, le sue soluzioni precipitano in nero i sali d'argento e di piombo. Quest'olio contiene solfo in combinazione e lo lascia deporre allo stato libero per essere facilmente decomponibile; perciò lo spirito di coclearia assai concentrato depone cristalli di solfo, e questo solfo che diviene libero è la cagione per cui gli utensili di argento e di rame, nei quali si distillano il rafano e coi quali si mangia la salsa di rafano, si anneriscono. Quest'olio è rubefaciente.

L'acqua distillata di rafano si prepara tagliuzzando le radici e distillando dopo un giorno di macerazione.

Il sugo e i preparati alcolici si preparano come quelli di coclearia comune.

Il rafano e la coclearia sono spesso usati associati insieme, e spesso ancora coll'aggiunta di altre sostanze; così il sugo antiscorbutico è un sugo di coclearia ecc., di coclearia armoracia e di trifoglio fibrino.

Lo sciroppo di rafano composto, detto antiscorbutico, si ottiene nel modo seguente.

Foglie di coclearia recenti	gr	1000
Rizomi di rafano	»	1000
Foglie di crescione	»	1000
Foglie di trifoglio fibrino	»	100
Zesti di arancio amari	»	200
Cannella Ceylan	»	50
Vino bianco	»	4000
Zucchero	»	5000

Si contundono le foglie, si tagliuzzano il rafano, i zesti e la cannella e si fanno macerare nel vino, in seguito si distilla a bagno maria per avere 1000 p. di liquido.

Si toglie la massa rimasta nel lambicco, si cola, si chiarifica coll'ebollizione e coll'albumina, si cola e si fa cuocere con 3000 gr. di zucchero fino ad avere uno sciroppo. D'altra parte col rimanente dello zucchero si prepara uno sciroppo concentratissimo, a cui si possa mescolare, quando è freddo, il liquido distillato, per avere un liquido avente ancora la consistenza dello sciroppo comune.

I due sciroppi così preparati si mescolano insieme a freddo, e la miscela si conserva in bottiglie ben chiuse.

Da principio questo preparato ha un sapore molto acre, in seguito diventa meno sgradevole. È poco colorato, il suo odore è gradevole per la cannella e l'arancio, arrossa vivamente la carta di tornasole.

COCLEARINA (*chim. gen.*). — Sostanza cristallina, la quale si depone talvolta dallo *spirito di coclearia* e dall'idrolato raccolto colla distillazione dell'acqua sulla pianta. È in laminette od aghetti perlacei, splendenti, incolori, di odore debole, di sapore aromatico pungente, del peso specifico di 1,248, fusibili a 45° e sublimabili senza alterazione, solubili lievemente nell'acqua pura, e facilmente nell'acqua contenente un poco di carbonato di potassa, nell'alcole e nell'etere. Taluno le attribuisce dubitativamente la formola $C^{6}H^{10}O^{2}$.

COCOMERO SELVATICO (*farm. e chim.*). — È l'*ecballium elaterium*, o la *momordica elaterium* di Linneo; pianta vivace, comunissima, originaria delle contrade meridionali d'Europa e che vegeta di preferenza intorno ai ruderi ed ai muri delle città e dei paesi. Forma un frutto ovoide allungato, grosso come il pollice, coperto di peli ispidi e frequenti, il quale si adopera talvolta in medicina. Ha sapore amaro, spiacevole, odore disgustoso; e tali sono l'odore ed il sapore del sugo di tutta la pianta. Addensando il sugo o del frutto o della pianta intera, si prepara l'estratto detto *elaterio* nelle farmacie.

Per prepararlo si fende il frutto, se ne spreme il sugo, si chiarifica col riposo e la feltrazione e si riduce alla consistenza voluta. Nei tempi andati si usava di lasciare che il sugo formasse la sua posatura, che raccoglievasi sopra setaccio, indi si bagnava con un poco di acqua fredda. La parte liquida e decantata si disseccava al sole od a blando calore e se ne otteneva un prodotto bianco ed amarissimo.

Paris analizzò l'elaterio del commercio e vi rinvenne.

Estrattivo	26
Amido	28
Glutine	5
Materia lignea	25
Glutine e principio amaro	12
Acqua	4
	100

Lavagne avrebbe trovato che la radice possederebbe azione più energica dello stesso estratto del frutto.

L'*elaterina*, stando al Paris, sarebbe il principio drastico, il quale associato al principio amaro svolgerebbe l'azione che è propria dell'estratto.

Morrus separò dall'estratto di cocomero selvatico una sostanza, cui diede nome di *elaterina*, e che

Digitized by Google

produce nausee, vomiti ed evacuazioni liquide, sebbene somministrata in piccole dosi, e che il Biral usò nelle idropisie essenziali, in quantità di 3 milligrammi sciolta nell'alcole, ed insieme col cremore di tartaro (vedi ELATERINA).

COCOMERO (*chim. agron.*) — Il *cucumis sativus* dei botanici è una di quelle piante da orto tanto anticamente coltivata, che non ci vien data l'origine nè dalla geografia, nè dalla cronologia. Non si sa nè dove nè quando il cocomero ha cominciato ad essere coltivato, e s'ignora egualmente quando e dove si giunse ad ottenere la diversità delle sue razze. Questo però poco importa, ciò che a noi interessa è il sapere che appartiene alla famiglia delle cucurbitacee, che il nostro popolo ne fa un consumo grandissimo quale materia alimentare nelle stagioni le più calde dell'anno.

La composizione chimica del frutto di cocomero fu esaminata dalla Zennek, il quale lo trovò composto di:

Acqua	89,5
Materia secca	10,5
	100,0

Quest'ultima poi era così costituita

Fibrina vegetale	15,91
Acido pectico	1,69
Amido	13,20
Materia colorante	0,88
Zucchero	48,30
Sostanze minerali solubili	9,11
» » insolubili	6,72
Perdita	4,19
	100,00

Questa analisi, eseguita dal suo autore ventitre anni fa, non è, a dir vero, completa, e lascia desiderare che lo studio delle sostanze immediate che concorrono a formare il cocomero, il quale forma molta parte del companatico della nostra gente povera nei mesi di agosto e settembre, sia ripreso con qualche diligenza, sia per determinarne la quantità di materia zuccherata, come anche la natura dello zucchero. Questo nostro desiderio ci è suggerito da fatto che un'altra analisi eseguita dal John ha trovato ben diversa la composizione del cocomero, come puossi vedere dalle cifre che noi riportiamo:

Clorofilla	0,04
Parti zuccherine con materia estrattiva	1,66
Membrane analoghe alla fungina	0,53
Albumina solubile	0,13
Mucilagine, con acido fosforico, ed altri sali	0,50
Acqua	97,14
	100,00

Ed inoltre, da un'osservazione che abbiamo fatta nel nostro laboratorio di chimica dell'Istituto di Mantova nell'anno passato, abbiamo ragione per credere che le materie esistenti nel succo del cocomero siano di materia ben diversa da quelle che sotto il nome dei principali componenti organici diedero lo Zennek ed il John.

Messo a fermentare del succo di cocomero, abbiamo potuto osservare il succo stesso soggiacere a tutt'altro che alla fermentazione alcolica, nei primi momenti, ma una porzione va incontro alla fermentazione pettica, la quale, se si lascia proseguire, finisce col dare la fermentazione lattica, fino a tanto che il liquido, passato allo stato francamente acido, comincia allora la fermentazione alcolica. Questa è una semplice osservazione che noi facemmo nell'intento di spiegarci come accada che coloro che usano non parcamente di questo alimento siano, nel clima di Mantova, sorpresi facilmente dalla febbre. Ma torneremo su questo stesso argomento allorchè tratteremo dei miasmi, nella speranza di essere allora meglio forniti di osservazioni e di esperimenti.

COCOMERO (*prof.*). — Si usa una varietà gialla del *cucumis sativus* per estrarne un profumo, od anche per spremerne il succo da mescere in certe pomate unguentose.

Per ottenerne la fragranza si distilla dell'alcole sui cocomeri affettati, per tre volte, finchè colla terza distillazione si abbia l'alcole col profumo che si desidera.

Si fa il *latte di cocomero* (che è una specie di emulsione che si usa per lavarsi al viso ed alle mani, affine di addolcire la pelle) prendendo 113 gr. di mandorle dolci mondate, 500 cent. cubi di succo di cocomeri, 225 gr. di alcole a 60° centes., 7 gr. (per ciascuno) di olio verde, cera e sapone di Marsiglia. Si fa bollire il succo di cocomeri per mezzo minuto; si passa per mussolina; si usa ad emulsionare le mandorle, che devono essere pestate finamente; si sciolgono cera, sapone ed olio nell'alcole, e si fa mescolanza in mortaio, versando a poco a poco e agitando l'emulsione di mandorle sulla soluzione alcolica.

Il *cold-cream di cocomero* si prepara con 500 gr. di succo (spremuto dai frutti tagliati e sottoposti al torchio, indi scaldato per coagularne l'albumina, e filtrato per mussola), con 500 gr. di olio di mandorle, 500 d. olio verde, 28 gr. di cera; 28 di spermaceti, 56 di spirito di cocomero.

CODEINA, $C^{36}H^{21}AzO^{6}+H^{2}O$ (*chim. gen.*). — La codeina, uno dei numerosi alcaloidi dell'oppio, è stata scoperta insieme colla morfina da Robiquet nell'anno 1832.

Egli la preparò trattando l'infuso concentrato di oppio con cloruro di calcio, filtrando e svaporando a cristallizzazione; purificò i cristalli col carbone

anomale e precipitò con ammoniaca la maggior parte della morfina. La soluzione fu filtrata e evaporata a bagno maria, filtrò una seconda volta, concentrò e precipitò con potassa. Il precipitato, che è di codeina, viene lavato e disseccato, indi, sciolto nell'etere, si lascia cristallizzare. Anderson, dopo aver trattato l'infuso con cloruro di calcio e poi con ammoniaca, consiglia, onde avere la codeina pura, di far cristallizzare e spremere parecchie volte i cristalli, i quali, in tal guisa essendo deparati di quasi tutto il cloridrato ammoniaco, sono poi sciolti nell'acqua bollente e trattati con potassa. In seno a questo liquido la codeina cristallizzerà.

Se si volesse poi la codeina assolutamente esente di morfina e maggiormente pura, bisognerà sciogliere i cristalli nell'acido cloridrico, scolorare la soluzione col carbone animale e precipitare il filtrato con leggiero eccesso di potassa. Ora, se si agita con etere, le piccole tracce di morfina rimangono indietro e la codeina dalla soluzione eterea si ricaverà pura.

Proprietà. — La codeina, se si ottiene cristallizzata nell'etere acquoso, conterrà una molecola di acqua di cristallizzazione, se nell'etere anidro cristallizzerà in ottaedri a base rettangolare senza acqua di cristallizzazione. Essa è una base energica, colora in azzurro la carta arrossata di tornasole e precipita varii ossidi metallici dalle loro soluzioni saline, fonde a 150° e si scompone ad una temperatura più elevata, è solubile nell'acqua, nell'alcool amilico, nella benzina e molto più ancora nell'alcool etilico e nell'etere. La soluzione alcoolica è levogira

$$[\alpha]_j = -113^\circ,2,$$

gli acidi modificano poco il suo potere rotatorio (Bouchardat e Boudet).

L'acido solforico pure trasforma la codeina in una sostanza di color verde carico che, dopo otto giorni, diviene azzurra. Se però si scalda a 150° si trasforma in bruno verdastro, e dopo il raffreddamento, se vi si aggiunge un po' di acido nitrico, vi si produce una colorazione rosso di sangue. Se all'acido solforico si mescola un poco di acido nitrico le colorazioni si fanno vedere con maggiore rapidità (Dragendorff).

La codeina coll'acido fosfomolibdico precipita in giallo, che si trasforma in verde coll'ammoniaca ed in arancio all'ebollizione.

Si distingue la codeina dalla morfina: 1° perchè non riduce l'acido iodico, 2° perchè non riduce i sali ferrici e quindi non si colora in azzurro, 3° perchè coll'acido nitrico concentrato non si colora in rosso, 4° perchè è solubile nell'etere.

Scaldata la codeina in tubi chiusi con un eccesso di acido cloridrico concentrato alla temperatura di 140° (Matthiessen e Wright, 1869), si trasforma in cloruro di metile, in acqua ed in apomorfina.

$$\underbrace{C^{18}H^{21}AzO^3}_{\text{codeina}} + HCl = CH^3Cl + H^2O + \underbrace{C^{17}H^{17}AzO^2}_{\text{apomorfina}}$$

Secondo Matthiessen ottenne la medesima apomorfina coll'azione dell'acido cloridrico sulla morfina, e siccome la formola della morfina differisce di CH^2 da quella della codeina, egli volle investigare se la codeina sia veramente un composto omologo alla morfina. In questa ricerca ottenne la *clorocodide*, che descriveremo alla fine di questo articolo. Or la formazione di questo composto intermedio, il fatto che appunto l'azione dell'acido cloridrico leva il metile dalla codeina, e la circostanza che fino ad oggi non abbiamo nessuna ragione di ammettere che la morfina racchiuda ancora dell'idrogeno tipico, non parlano in favore dell'ammissione che la codeina sia metilmorfina, che la codeina stia alla morfina come, per esempio, la metiletilammina sta all'etilammina. Il metile nella codeina vi è contenuto, senza dubbio, sotto forma di ossimetile, ma non pare essere legato coll'azoto.

La codeina scaldata colla potassa svolge metilammina, ammoniaca, propilammina ed una base cristallina e volatile, ma questi, anzichè essere prodotti di sdoppiamento, sembra che siano prodotti di distruzione della sostanza.

Se la codeina si tratta con permanganato di potassa in soluzione alcalina dà prima a poco la metà dell'azoto allo stato di ammoniaca.

Il cloro, il bromo, l'iodo, il cianogeno, l'acido nitrico, l'iodure di etile danno prodotti di cui ci occuperemo in seguito.

Codeina amorfa. — L'acido solforico di media concentrazione a leggiero riscaldamento colora intensamente e scioglie la codeina, trasformandola in una sostanza amorfa. Dalla soluzione, se l'operazione è condotta con delicatezza, per mezzo del carbonato di soda si può precipitare la codeina amorfa in forma di una polvere grigia, che guardata per riflessione è verdastra. Questa sostanza è insolubile nell'acqua e nell'etere, ma si scioglie nell'alcool, fonde a 100°, e con gli acidi forma sali amorfi.

Sali di codeina. — I sali di codeina in generale si preparano sciogliendo la base nell'acido di cui si vuole ottenere il sale. Essi sono quasi tutti cristallini e molto amari, sono precipitati abbondantemente dalla tintura di noce gialla e dall'acido picrico in giallo di zolfo, ma il precipitato non appare che in piccola quantità nelle soluzioni alcoliche.

Anderson è stato colui che si è occupato dell'analisi di molti sali della codeina, non pertanto essi sono stati poco studiati.

Negli ultimi tempi Bourgoin (1869), in un lavoro sull'elettrolisi degli alcali organici, tra gli altri, avendo sottoposto all'azione di una corrente elettrica tanto il solfato neutro come il solfato acido di co-

dina, ha osservato che in generale lo sdoppiamento si fa come per sali minerali o, meglio, come per sali di ammoniaca:

$$SO^4\left\{\begin{matrix}OAzH^4\\OAzH^4\end{matrix}\right. = \underbrace{(SO^2+O)}_{\text{pol. P}} + \underbrace{(2AzH^3+H^2)}_{\text{pol. N}}$$

sicchè al polo negativo egli ha visto depositarsi dei bei cristalli di codeina.

Inoltre ha riconosciuto che in queste azioni si producono sempre delle reazioni secondarie, le quali altro non sono che fenomeni di combustione provocati dall'ossigeno che si mette in libertà al polo positivo. Di fatto a questo polo, dopo qualche tempo, si svolge un gas che, analizzato, altro non contiene che anidride carbonica, ossido di carbonio, azoto ed ossigeno, nel mentre che il liquido di questo medesimo polo acquista un colore arancio uguale a quello che la codeina acquista per l'azione dell'acido nitrico concentrato.

Cloridrato di codeina, $C^{18}H^{21}AzO^3HCl + 2H^2O$. — Saturando con codeina l'acido cloridrico diluito e caldo si separano dei prismi a quattro facce, terminati da sommità diedre, i quali sono solubili in 30 p. di acqua a 15°,5, ed in meno del loro peso di acqua bollente.

Ioidrato di codeina, $C^{18}H^{21}AzO^3HI + H^2O$. — Se si scioglie della codeina nell'acido iodidrico a caldo, pel raffreddamento si separano degli aghi lunghi e sottili, i quali sono poco solubili nell'acqua fredda.

Cianidrato di codeina. — Non cristallizza.

Nitrato di codeina, $C^{18}H^{21}AzO^3,HAzO^3$. — Saturando la codeina in polvere con acido nitrico della densità di 1,06 senza mettervi uno eccesso, il sale cristallizza in piccoli prismi poco solubili nell'acqua fredda e molto nell'acqua calda. Esso, riscaldato sopra una lamina di platino, fonde, imbrunisce e si rapprende in massa resinosa pel raffreddamento, ad una temperatura più elevata si scompone.

Iodato di codeina. — È grandemente solubile nell'acqua, dalla cui soluzione non cristallizza che in presenza di un eccesso di acido. I cristalli sono aghi appuntiti.

Perclorato di codeina. — Neutralizzando l'acido perclorico acquoso con codeina si depositano degli aghi setacei aggruppati in fascetti, i quali sono solubili tanto nell'acqua quanto nell'alcole, ed esplodono per riscaldamento.

Trioduro di codeina, $C^{18}H^{21}AzO^3,HI^3$. — Il trioduro di codeina è stato ottenuto da Joergensen (1869) precipitando una soluzione di cloridrato di codeina per mezzo di una soluzione d'iodure iodurato potassico. Il precipitato si scioglie nell'alcole e cristallizza. La soluzione di questo trioduro, se si agita con ossido mercurico, dà sali doppi.

L'autore spiega la possibilità di questo composto, ammettendo trivalente l'atomo dell'iodio, e ne rappresenta l'aggruppamento nel modo seguente:

$$C^{18}H^{21}AzO^3,H-I<\begin{matrix}|\\||\\|\end{matrix}$$

Pentioduro di codeina, $C^{18}H^{21}AzO^3,HI^5$. — Lo stesso Joergensen contemporaneamente al trioduro ottenne il pentioduro, trattando il cloridrato di codeina con un grande eccesso d'iodure iodurato di potassio. I cristalli del pentioduro sono poco stabili e si trasformano subito in trioduro se si tenta farli cristallizzare nell'alcole.

L'aggruppamento degli atomi d'iodio nel pentioduro si spiega analogamente al trioduro, cioè:

$$C^{18}H^{21}AzO^3,H-I<\begin{matrix}|-|\\|\ \ |\\|-|\end{matrix}$$

Solfocianato di codeina, $C^{18}H^{21}AzO^3,HAzS^2$ (Em Meissner, 1868). — Se ad una soluzione fredda di un sale di codeina si aggiunge una soluzione di sulfocianato di sodio, si produce un precipitato ch'è solfocianato di codeina. Si può anche ottenere, ma dopo ventiquattr'ore, facendo passare una corrente d'idrogeno solforato attraverso ad una soluzione di ossalato di codeina. Il precipitato amorfo che si forma in tutti e due i casi è giallo, poco solubile nell'acqua, e non diviene cristallino.

Solfocianato di codeina,

$$C^{18}H^{21}AzO^3,HCyS + {}^1/_2H^2O.$$

Mescolando una soluzione di cloridrato di codeina con una di solfocianato potassico, o saturando una soluzione alcoolica di codeina con una soluzione poco concentrata di acido solfocianico, il sale cristallizza in aghi radiati fusibili a 100°, alla quale temperatura perdono tutta l'acqua di cristallizzazione.

Cloromercurato di codeina. — Se si tratta una soluzione di codeina con un altro di cloruro mercurico, si forma un precipitato bianco, che sciolto nell'acqua bollente cristallizza poi pel raffreddamento in gruppi stellati. Questi cristalli sono poco solubili nell'acqua fredda, molto nell'acqua bollente e nell'alcole.

Non è vero che il cloridrato di codeina è precipitato dal cloruro mercurico, ma bensì è precipitato in bruno dal tricloruro d'oro in soluzione alcoolica.

Cloropalladiato di codeina. — Sale giallo che si scompone all'ebullizione depositando palladio.

Cloroplatinato di codeina,

$$(C^{18}H^{21}AzO^3,HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O.$$

Polvere gialla la quale, lasciata umida, dopo qualche tempo si converte in una massa cristallina di colore arancio. È solubile nell'acqua bollente, e si decompone in parte a 100° perdendo tre molecole

di acqua di cristallizzazione, l'ultima molecola la perde a 121°.

Solfato di codeina, $C^{36}H^{21}AzO^{3},H^{2}SO^{4} + 5H^{2}O$. — Se si scioglie la codeina nell'acido solforico allungato, si formano dei lunghi aghi aggruppati in stelle, o dei prismi appiattiti. Essi sono poco solubili nell'acqua fredda, ma solubilissimi nell'acqua calda.

Iposolfite di codeina,

$$(C^{36}H^{21}AzO^{3})^{2}H^{2}S^{2}O^{4} + 5H^{2}O.$$

È stato ottenuto da Hew (1855) sia esponendo all'aria una soluzione di codeina con una di solfidrato ammonico, o ancora scomponendo un sale di codeina con iposolfito di soda. Esso si scioglie in 16 parti di acqua fredda e più facilmente nell'alcole; è anidro a 100°.

Cromato di codeina. — Cristallizza in belli aghi di colore giallo.

Carbonato di codeina. — Si ottiene scomponendo il cloridrato di codeina col carbonato d'argento (Hew, 1854). Questo sale sprigiona anidride carbonica.

Ossalato di codeina, $(C^{36}H^{21}AzO^{3})^{2}H^{2}C^{2}O^{4} + 3H^{2}O$. — Se si tiene a caldo la codeina con acido ossalico, si separano dei prismi o delle pagliette solubili nell'acqua e anidri a 100°, a 121° s'imbrunisce e si scompongono se si alza ancor più la temperatura.

Tartrato di codeina. — Non cristallizza.

Fosfato di codeina, $(C^{36}H^{21}AzO^{3})^{3}H^{3}P^{2}O^{8} + 3H^{2}O$. — Se si satura con codeina in polvere l'acido fosforico ordinario, si ottiene un liquido che non cristallizza, ma che lascia separare dei cristalli in forma di pagliette o di prismi quando vi si aggiunge dell'alcole concentrato.

Ferrocianuro di codeina. — Precipitando in soluzione alcalica la codeina con acido ferrocianidrico si ottiene una polvere bianca che non tarda a rapprendersi in aghi cristallini. Questi cristalli sono solubili in un eccesso di acido ferrocianidrico.

Ferricianuro di codeina. — Si depone dopo qualche tempo da una soluzione acquosa di ferricianuro di potassio e cloridrato di codeina. È alterabilissimo.

Prodotti di sostituzione della codeina.

Clorocodeina, $(C^{36}H^{20}ClAzO^{3})^{2} + 3H^{2}O$. — Facendo agire il cloro direttamente sulla codeina si ottengono prodotti complessi. Ma se ad una soluzione di codeina, fatta nell'acido cloridrico diluito a 65 o 70°, si aggiunge della polvere di clorato di potassa e si agita, e se dopo qualche tempo si tratta con ammoniaca, la clorocodeina si precipita in forma di polvere cristallina di un bianco d'argento.

L'andamento di questa operazione merita di essere condotta con la massima delicatezza, e l'abilità principale dell'operatore consiste nel sapere colpire bene il momento quando deve trattare con ammoniaca: di fatto, se, giunto a questo punto, si ritarda di pochi minuti, la codeina si distrugge trasformandosi in una materia resinosa ed in molti prodotti di una decomposizione secondaria. Principale e sola avvertenza che possiamo dare è quella di arrestare l'operazione prima che tutta la codeina si sia trasformata.

La clorocodeina così ottenuta si purifica sciogliendola nell'acido cloridrico, scolorandola col carbone animale e precipitandola con ammoniaca. Infine si fa cristallizzare nell'alcole. Questa è una base cristallizzata in piccoli prismi, se la cristallizzazione si fa nell'acqua, si scioglie poco nell'acqua calda e quasi nulla nell'acqua fredda, è solubilissima nell'alcole concentrato, poco solubile nell'etere, anidra a 100°.

L'acido nitrico scioglie la clorocodeina, ma la sua soluzione si scompone pel riscaldamento con sviluppamento di vapori nitrosi.

La clorocodeina produce un *cloridrato* che cristallizza in aghi i quali sono solubilissimi nell'acqua, un *cloroplatinato*, $(C^{36}H^{20}ClAzO^{3})^{2}PtCl^{4}$, di colore giallo pallido, poco solubile nell'acqua, e finalmente un *solfato*, $(C^{36}H^{20}ClAzO^{3})^{2}H^{2}SO^{4} + 4H^{2}O$, che si prepara saturando a caldo l'acido solforico allungato con clorocodeina. Questo sale cristallizza in prismi corti aggruppati in forma di stelle, solubilissimi nell'acqua bollente e nell'alcole.

Bromocodeina, $(C^{36}H^{20}BrAzO^{3})^{2} + 3H^{2}O$. — La bromocodeina si prepara aggiungendo alla codeina in polvere dell'acqua di bromo a piccole riprese. Per quest'azione la codeina si scioglie colorando il liquido in rosso bruno, nel mentre che si forma della bromocodeina, la quale coll'acido bromidrico allora formatosi fa bromidrato. Se si precipita questa soluzione con ammoniaca, si ottiene la bromocodeina in polvere argentina. Per depurarla si scioglie, dopo averla lavata, nell'acido cloridrico, si precipita coll'ammoniaca e si fa cristallizzare nell'alcole bollente.

La bromocodeina nell'acqua cristallizza in piccolissimi prismi terminati da sommità diedre, è molto solubile nell'alcole, poco nell'etere, quasi insolubile nell'acqua fredda, ma l'acqua bollente la scioglie assai bene, scaldata a 100° perde la sua acqua di cristallizzazione.

La bromocodeina dà un *cloridrato* che cristallizza in aghi radiati, un *cloroplatinato* insolubile nell'acqua e nell'alcole, ed un *bromidrato* con una molecola di acqua di cristallizzazione che perde a 100°, è poco solubile nell'acqua fredda, molto nell'acqua calda.

Tribromocodeina $C^{36}H^{19}Br^{3}AzO^{3}$. — Si prepara in principio come per la bromocodeina, poi, quando la codeina è sciolta, si aggiunge dell'acqua di bromo finché non forma più precipitato.

Si separa per filtrazione questo precipitato, e la

soluzione si lascia in riposo per poi l'indomani trattarla con altro bromo, il quale vi produrrà un precipitato identico a quello di dianzi, cioè del sesquibromidrato di tribromocodeina. Si ripete per tanti giorni il trattamento col bromo finchè non appare più precipitato. I precipitati si riuniscono fra di loro, si lavano con acqua e si sciolgono nell'acido cloridrico allungato. Infine si precipita la tribromocodeina coll'ammoniaca. Per purificarla si lava con acqua, si scioglie nell'alcole, e da questa soluzione si precipita replicate volte con acqua.

La tribromocodeina è una base amorfa di colore grigio, insolubile nell'acqua e nell'etere, solubilissima nell'alcole, al calore fonde e si decompone, cogli acidi forma sali incristallizzabili e poco solubili nell'acqua.

I sali che la tribromocodeina produce sono: un *sesquibromidrato*, $(C^{18}H^{18}Br^3AzO^3)^2(HBr)^3$, polvere amorfa giallo chiara, poco solubile nell'acqua bollente, ed un *cloroplatinato*, polvere giallo-bruna, solubile nell'acqua e nell'alcole.

Biodocodeina, $C^{18}H^{19}IAzO^3$ (J. Brown, 1854). — Trattando una soluzione acquosa di cloridrato di codeina con un altro di cloruro d'iodio a caldo, si separa un precipitato giallo cristallino il quale nell'alcole cristallizza in forma di aciculi. I cristalli perdono una parte del loro iodio quando si fanno ricristallizzare nell'alcole, dalla cui soluzione concentrata si separano sotto forma amorfa. Essi sono insolubili nell'acqua, ma si sciolgono in una soluzione fredda di acido cloridrico, e da questa soluzione sono precipitati per mezzo della potassa e dell'ammoniaca.

La biodocodeina forma un *cloridrato*

$$C^{18}H^{19}IAzO^3,HCl$$

in fiocchi, ed un *cloroplatinato*

$$(C^{18}H^{19}IAzO^3HCl)^2PtCl^4 + H^2O$$

precipitato giallo.

Nitrocodeina, $C^{18}H^{18}(AzO^2)AzO^3$. — La nitrocodeina si prepara scaldando a dolce calore dell'acido nitrico della densità di 1,060 e versandovi dentro della polvere fina di codeina. Dopo alcuni minuti si saggia una piccola quantità del liquido con ammoniaca, che vi deve produrre un precipitato. Si farà questo saggio tante volte finchè il precipitato avrà cessato di aumentare, allora si leva dal fuoco e si agita rapidamente con ammoniaca, la quale precipiterà la nitrocodeina in massa voluminosa. In questa preparazione è mestieri raccomandare tutte le precauzioni che abbiamo accennate nella preparazione della clorocodeina, e specialmente bisogna evitare la produzione dei vapori nitrosi.

La nitrocodeina è poco solubile nell'acqua bollente e nell'etere, ma si scioglie bene nell'alcole caldo, cristallizza da questa soluzione in aghi setacei di un verde pallido; in una mescolanza di alcole ed etere cristallizza in piccoli prismi a quattro facce terminati da sommità diedre. Essa, scaldata moderatamente, fonde e cristallizza, ad una temperatura più elevata si decompone con deflagrazione, lasciando un voluminoso residuo di carbone.

Se la nitrocodeina si tratta in soluzione alcoolica con solfidrato ammonico e si scalda al bagno maria, lascia separare del solfo nel mentre che il liquido si colora. La soluzione poi, se si tratta con ammoniaca, precipita in bruno.

Questo precipitato si scioglie nell'acido cloridrico, si scolora col carbone animale e si precipita una seconda volta con ammoniaca. Allora si ottiene una base particolare (*azocodeina*) di colore giallo chiaro.

I sali conosciuti della nitrocodeina sono: il *cloridrato*, massa resinosa incristallizzabile, il *cloroplatinato*, polvere gialla insolubile nell'acqua e nell'alcole con $4H^2O$, anidro a 100°, il *solfato*,

$$[C^{18}H^{18}(AzO^2)AzO^3]^2H^2SO^4,$$

corti aghi neutri e solubilissimi nell'acqua bollente; e l'*oxalato* in magnifici prismi gialli solubilissimi nell'acqua.

Prodotti di addizione della codeina.

Iodure di etilcodeina, $C^{18}H^{21}AzO^3,C^2H^5I$. — Si prepara scaldando al bagno maria in un tubo chiuso una soluzione d'iodio e di codeina nell'alcole assoluto. Al raffreddamento cristallizzerà una sostanza che si scioglie benissimo nell'acqua fredda.

La base libera di questo composto non si conosce, perchè esso non precipita nè colla potassa nè coll'ammoniaca, ma trattato con ossido di argento, dà un liquido energicamente alcalino che si carbonizza per l'evaporazione. Il residuo che rimane si scompone sotto vapore d'etile, ma non dà una dietilcodeina.

Dicianocodeina, $C^{18}H^{21}AzO^3Cy^2$. — Si prepara facendo passare una corrente lenta e continua di cianogeno per una soluzione satura di codeina nell'alcole. I cristalli che si formano si lavano con poco alcole e si fanno sciogliere e cristallizzare in una mescolanza di alcole ed etere ove si è fatto passare prima una corrente di cianogeno, e ciò allo scopo di trasformare in dicianocodeina le piccole quantità di codeina che possono aderire ai cristalli.

La dicianocodeina cristallizza in tavole romboidali brillantissime, è solubilissima nell'alcole, poco nell'acqua, nella quale si scioglie in maggiore quantità se addizionata di alcole, ma da questa soluzione non si rientrerà la dicianocodeina, perchè nello svaporamento si scompone lasciando della codeina.

Gli acidi cloridrico, solforico ed oxalico danno colla dicianocodeina dei composti che si sciolgono con facilità in ammoniaca ed in acido cianidrico. Il composto poi coll'acido cloridrico svolge soltanto acido cianidrico, ma se si tratta con potassa, l'odore dell'ammoniaca non tarda a manifestarsi.

Iodocodeina, $C^{18}H^{21}AzO^{3}I^{2}$. — La iodocodeina si prepara abbandonando a se stessa una mescolanza di parti uguali d'iodio e di codeina sciolti nella più piccola quantità di alcole che sia possibile. Allora, se la soluzione sarà sufficientemente satura, dopo poche ore si vedranno apparire i cristalli d'iodocodeina sotto forma di tavole triangolari, di colore rosso rubino per trasmissione, e di colore violetto carico per riflessione.

Questi cristalli appartengono al sistema triclino, e sono insolubili nell'acqua e nell'etere, solubili nell'alcole.

Se si fa passare una corrente d'idrogeno solforato in una soluzione d'iodocodeina, del solfo verrà precipitato, formandosi acido iodidrico e iodidrato di codeina.

La potassa bollente trasforma l'iodocodeina in codeina ed in ioduro di potassio, l'acido solforico concentrato non l'attacca che a caldo, l'acido nitrico l'attacca lentamente, il nitrato di argento precipita solamente i $^{7}/_{8}$ circa dell'iodio ch'essa contiene; e finalmente a 100° perde tutto l'iodio.

Clorocodide, $C^{18}H^{20}ClAzO^{3}$. — Parlando dell'azione dell'acido cloridrico sulla codeina abbiamo detto che si produce un corpo clorurato intermediario tra la codeina e l'apomorfina, il quale poi si scinde in cloruro di metile ed in apomorfina

$$\underbrace{C^{18}H^{20}ClAzO^{3}}_{\text{composto intermediario (clorocodide)}} = CH^{3}Cl + \underbrace{C^{17}H^{17}AzO^{2}}_{\text{apomorfina.}}$$

Questo corpo clorurato, secondo Matthiessen e Wright, proviene dalla codeina in cui si sostituisce un ossidrile con un atomo di cloro:

$$\underbrace{C^{17}H^{17}(CH^{3})(OH)AzO^{2}}_{\text{codeina}} + 2HCl = H^{2}O + \underbrace{C^{17}H^{17}(CH^{3})ClAzO^{2},HCl}_{\text{cloridrato di clorocodide.}}$$

Essa si prepara scaldando per 12 ore a bagno maria, sotto uno strato di paraffina, della codeina con 15 volte il suo peso di acido cloridrico concentrato.

La soluzione bruna si svapora a secchezza, si riprende con alcole e si precipita con un eccesso di bicarbonato di soda. Il precipitato si lava con acqua ammoniacale che elimina l'apomorfina, poi si ridisciolge nell'acido cloridrico e si riprecipita con bicarbonato di soda frazionatamente. La seconda porzione è bianca ed esente di apomorfina e di codeina.

La clorocodide è una sostanza incristallizzabile, solubile nell'etere, scaldata con acido cloridrico tra 140 e 150°, si scinde in cloruro di metile ed in apomorfina. Ma se il suo cloridrato si scalda in presenza dell'acqua a 140°, rigenera puramente e semplicemente il cloridrato di codeina e l'acido cloridrico che l'hanno prodotta.

Trattata la clorocodide con cloruro ferrico, si colora in amatista, coll'acido nitrico e col cloruro di calce in rosso pallido, col cloruro mercurico produce un precipitato che si scompone all'ebollizione, coll'ioduro di potassio dà un precipitato bianco, riduce il nitrato di argento e precipita in bianco con la potassa, l'ammoniaca ed il carbonato sodico.

La clorocodide forma un *cloridrato*

$$C^{18}H^{20}ClAzO^{3},HCl$$

incristallizzabile; ed un *cloroplatinato*

$$(C^{18}H^{20}ClAzO^{3}HCl)^{2}PtCl^{4}$$

sotto forma d'una massa gialla decomponibile a 100° allo stato umido.

Wright (18 marzo 1871), studiando l'azione dell'acido bromidrico sulla codeina, analogamente alla clorocodina, ottenne una *bromocodide*,

$$C^{17}H^{17}(CH^{3})BrAzO^{2},$$

sulla quale poi facendo agire dell'altra codeina, ricavò due composti, che chiamò, l'uno *dessicodeina*, e l'altro *bromotetracodeina*

$$\underbrace{C^{18}H^{20}BrAzO^{3}}_{\text{bromocodide}} + \underbrace{4C^{18}H^{21}AzO^{3}}_{\text{codeina}} = \underbrace{C^{36}H^{42}AzO^{6}}_{\text{dessicodeina}} + \underbrace{C^{72}H^{83}BrAz^{4}O^{12}}_{\text{bromotetracodeina.}}$$

COESIONE (*chim. gen.*). — Ovvio è distinguere i corpi solidi dai liquidi, e questi come quelli dai gas. I solidi presentano forma esteriore ed un volume proprio, poco men che determinati, per alterare i quali occorrono azioni assai energiche; i liquidi, sebbene abbiano un volume quasi costante, mancano affatto di forma esteriore, e si adattano tosto a quella dei vasi nei quali si collocano, i gas poi non solo non hanno forma propria in alcun modo riconoscibile, ma il loro volume varia notabilmente, anche per effetto di minime cause.

Tra gli agenti che inducono i maggiori cambiamenti nel volume e nella forma dei corpi tutti, tiene il primo posto il calore, mercè del quale un solido può anche divenir liquido, un liquido convertirsi in gas (o vapore che sia), e viceversa. E ciò ad evidenza dimostra, che lo stato fisico dei corpi dipende certamente dal modo con cui le particelle costituenti di una sostanza si trovano tra loro aggruppate. Senza dubbio alcuno, l'acqua allo stato solido ha in sè un grado di attività molecolare diverso da quello che è proprio dell'acqua allo stato vaporoso, con tutto che nell'uno e nell'altro stato le sue molecole (chimicamente considerate) sieno perfettamente iden-

tiche, ma la solubilità e tutte le altre proprietà del ghiaccio ci rivelano che le molecole acquee sono molto vicine tra loro, mentre la mobilità e il peso specifico del vapore acqueo ci spiegano senza bene ammettendo, che le molecole non sono poco vicine le une alle altre. Nell'acqua, come in ogni altro liquido, si ha uno stato intermedio, di maniera che le molecole sono ancora a tale distanza tra di loro da potere muoversi e girare le une intorno le altre or più e or meno, secondo che il liquido è meno o più viscoso. L'acqua allo stato solido occupa uno spazio un po' maggiore di quello dell'acqua liquida a 4° c., ma la differenza è ben piccola; il vapore acqueo in quella vece ha circa 1690 volte il volume di un egual peso di acqua scaldata a 100°. Onde se ne deve dedurre che le molecole dell'acqua allo stato vaporoso debbono essere separate da intervalli 1690 volte maggiori di quelli che separano le molecole dell'acqua allo stato liquido.

Gli urti meccanici e gli agenti fisici alterano lo stato di aggregazione dei corpi: i primi valgono a ridurli in parti sempre più piccole, o, come suol dirsi, a dividerli; i secondi a far loro cambiare il fatto di stato. Ma non vi ha mezzo di divisione meccanica, né espediente fisico che valga a dividere i corpi nelle loro singole molecole, e per quanto ci si adoperi e con gli uni e con gli altri, si ottengono sempre gruppi di molecole maggiori o minori, ma in ogni caso innumerabili, e che giustamente il W. Hoffmann chiama molecole isolate, delle quali possiamo determinare il peso relativo, ma non le dimensioni, cosicchè la divisione dei corpi in molecole non è che un puro genere della nostra immaginazione.

Una volta divisi un corpo in modi, questi possono di nuovo aggregarsi, nel che sono poste in circostanze opportune, e soprattutto sia comunicate alle molecole che le compongono in qualche modo un certo movimento, riscaldando le molti stesse, battendole, e lasciandole a contatto tra loro per molto tempo. Diffatti alcune materie polverizzate si agglomerano a poco a poco da per se stesse, e più presto e più forte si aggregano se si lungo compresse e stipate in piccolo spazio, e se si compromano in uno strattone dopo averle già scaldate. I metalli ridotti in polvere, il rame, per esempio, scaldato e battuto alternativamente con un martello ed un maglio sequenza ben tosto la rosezza, il colore e la malleabilità che sono proprie di quel metallo nel suo stato ordinario. E avanti che Deville ci apprendesse a fondere in grande il platino, non si aveva, all'infuori di così fatto espediente, altro modo per ottenere quel metallo prezioso in masse sonore, dotate di lucentezza metallica.

Altrove abbiamo detto e provato che i solidi ed i liquidi hanno tutti uno speciale e diverso coefficiente di dilatazione (vedi CALORE), e che i gas, per lo contrario, presentano un solo e medesimo coefficiente, costante e quasi costante; quindi è data inferire che in questi ultimi corpi meno semplici e composti, fa d'uopo ammettere un'uniformità di struttura molecolare che non si avvisa per gli altri. Alla causa che tiene le molecole omogenee di un corpo vicine e legate le une alle altre si è data fin da tempo non lontano il nome di *coesione*, ed è stata, massime in altri tempi, considerata quai forza speciale, oppure una specie dell'attrazione universale; in ogni caso la coesione si è giudicata capace di fare antagonismo agli effetti del calorico e di contrariare i nuovi dell'affinità chimica. Altri invece ammettono più volentieri che l'aggregazione delle particelle omogenee dei corpi avvenga per opera del moto, che unisce le molecole e le fa, per così dire, cadere le une nelle altre a distanze infinitamente piccole. Ma, in seguito ai grandi lumi che la teoria meccanica del calore ha portato in tutte le dottrine della fisica, le strette analogie che legano insieme i fenomeni fisici ed i fenomeni chimici (vedi CHIMICA APPLICATA) si sono appalesate in tutta la loro chiarezza, e poste in disparte le scolastiche designazioni di forza di coesione, di forza repulsiva del calore, si opina che l'aggregazione delle molecole omogenee, come la combinazione chimica di atomi eterogenei, non possano né debbano attribuirsi ad altra causa all'infuori di quella dalla quale emana il calore, cioè a dire dal movimento intorno delle particelle dei corpi. Ed in vero, tutte le volte che avviene mutamento di stato nei corpi per coesione diminuita od aumentata, si ha sempre assorbimento o sprigionamento di calorico, che diremo latente, e si fa libero in misura diversa per i diversi corpi, ma ben determinata per una stessa sostanza. Ed è del pari certissimo, che la solidificazione è dovuta ad un orientazione delle particelle, il movimento delle quali sugli irregolarmente, ed i contorni che dir si vogliono di una certa quantità di calorico, o di movimento molecolare, in virtù del quale consumo il corpo in contrario, ove però si rende al corpo stesso il calore sfuggito prima per orientare le sue molecole, gli si toglie la sua coesione ed esce fondo.

In omaggio dei principii della meccanica molecolare, recentemente H. Sainte-Claire Deville raccomandava frattanto di usare la parola *coesione* solamente nell'uso e strettamente significato di qualità della materia, ma non più dell'altro di speciale forza di aggregazione, e per dimostrare che non vi ha bisogno di ammettere questa forza, faceva notare che quando *sparisce* la coesione non si osserva alcun effetto speciale che si possa ad essa attribuire, e nessuna alcuna forza che abbia reale esistenza può distruggere, la spinta della coesione rimane affatto nulla, e meglio è bandirla per sempre dalla scienza.

Persino aveva già riconosciuto che il lavoro meccanico necessario per rompere la continuità dei corpi solidi, per vincere la loro tenacità, è presso che equivalente alla quantità di calore necessario per fonderli. Da ciò è ben provato che l'azione diretta del calore, il quale è ormai da tutti saputo e riconosciuto, non è che una delle molte manifestazioni dell'intimo moto che collocta le molecole dei corpi, e determina unicamente lo stato fisico della materia. Per forma tale che, secondo questa maniera di vedere, « i gas differiscono dai liquidi per la natura e l'energia del movimento di cui sono animate le loro molecole, i liquidi differiscono per la stessa ragione dai solidi; e questi, per costituire un tale stato da poter resistere alle azioni meccaniche che li sollecitano, non hanno bisogno che di potere opportunamente orientare le loro molecole al momento della loro formazione, e, senza dubbio, di fissare o di rendere latente in quel momento una certa quantità di calore speso per quel lavoro » (Dorville, *Sur l'agrégat*, 1869).

Si citano da alcune quali eccezioni alla regola generale che stabilisce, che aumentando la temperatura diminuisce la coesione dei corpi, l'acqua che passando dallo stato solido allo stato liquido diviene specificamente meno pesante, tanto che il ghiaccio può galleggiare sopra di essa, si cita il fosforo, che a 45° si liquefà e a 250° ritorna solido, ed il solfo che fonde presso a 111°, formando un liquido scorrevole, e a 240° si presenta così viscoso che non scorre altrimenti al di fuori del recipiente che lo contiene. Ma siamo noi in grado di conoscere e precisare tutto il lavoro molecolare che ha luogo in quei casi che si ritengono come eccezionali? Quanto alla modificazione allotropica del fosforo, per esempio, si può dar come certo che deve avvenire con imprigionamento di calorico latente, giacchè il fosforo rosso ritorna allo stato ordinario riscaldandolo al di sopra di 250°.

Al chimico teorico non importa gran fatto valutare la potenza di coesione dei solidi, sebbene essa possa notevolmente influire sulla manifestazione e sopra la rapidità delle chimiche reazioni: ma siccome essa principalmente esercita un influsso sulla durezza, sull'elasticità, sulla fragilità, sulla malleabilità e sulla duttilità dei corpi, così anche il chimico pratico conviene che sappia prendere una qualche misura, sia col determinare il peso necessario a strappare verghe di un dato diametro di una data sostanza finchè si rompano, sia nello stabilire lo sforzo che si richiede per schiacciare un tubo di data dimensione fatto colla sostanza in esame.

La forma sferica che prendono i liquidi quando sono in piccole masse isolate si attribuisce alla coesione loro, come ad essa in parte si attribuiscono molti fatti curiosi che essi presentano. Valga per tutti il seguente esempio, che devesi a Donny.

Prendasi un tubo A (fig. 114) chiuso da un lato, lungo poco meno di un metro, largo 25 millimetri, si pieghi in modo da formare un angolo di 60°, si riempia per due terzi di acqua stillata, si faccia bollire per un'ora, si chiuda il tubo alla lampada

Figura 114.

mentre l'acqua è ancora in bollore, poi si capovolga istantaneamente, e si porti portare nella posizione B (fig. 114) senza che l'acqua scenda dal tubo verticale per livellarsi nei due rami giacchè è sostenuta in quella posizione anzitutto dall'adesione dell'acqua colla superficie del vetro, non che dalla coesione delle particelle liquide tra di loro.

Se è insegnato fin qui e s'insegna ancora in non poche scuole, che solamente nei solidi e nei liquidi la coesione induce effetti apprezzabili, o si non dati o si danno i gas come affatto sprovvisti di coesione. La teoria meccanica del calore applicata a questo ramo speciale della fisica molecolare ci conduce, come in altri casi, ad un grado affatto opposto.

Difatti il volume apparente di un corpo è formato di due parti, una variabile, che è il volume molecolare, l'altra invariabile, e questa è il volume intermolecolare. Si chiami temperatura assoluta la quantità totale di calore che contiene un corpo, e pressione interna l'energia totale dell'attrazione molecolare, tradotte in unità simili a quelle di cui ci servimmo per misurare la pressione esterna: allora potremo subito apprezzare tutto il valore della legge di Hirn, secondo la quale: *se si divide per la temperatura assoluta il prodotto del volume molecolare per la somma della pressione interna ed esterna, si ottiene un numero costante per un medesimo corpo, qualunque sia, d'altra parte, il suo stato fisico.* La pressione interna, funzione della distanza delle molecole o dei centri di gravità delle molecole nei corpi composti, diminuisce rapidamente ma regolarmente, a misura che questa distanza aumenta, ma in nessun corpo è assolutamente eguale a zero: invece raggiunge dei valori considerevoli nei vapori e dei valori enormi nei liquidi. Moutier ha tentato di stabilire che la costante da Hirn trovata è uguale alla metà del prodotto che si ottiene moltiplicando l'equivalente meccanico del calore per la quantità di calore

necessaria per rincalzare il corpo di un grado, non considerando affatto il lavoro esterno ed interno compiuto. Ed assegnando per a questa relazione la legge dei calori specifici assoluti relativi ai corpi composti, egli ha ottenuto tra la densità di un corpo composto e le densità dei suoi elementi, prima alla stessa temperatura, una sorprendente relazione, che può riassumersi nel seguente capo:

1° Allorquando due gas si combinano a volumi uguali, senza condensazione, la densità del composto è la media aritmetica delle densità dei suoi elementi, se, adunque, gli elementi sono gas permanenti (azoto ed ossigeno), il composto (biossido di azoto) sarà esso stesso un gas permanente.

2° Allorquando la combinazione di due gas è accompagnata da una condensazione, la densità del composto è molto maggiore di quella che non sia nel caso precedente, e dipende dalla pressione esterna. Affatto il protossido di azoto è un gas condensabile.

3° Se due combinazioni corrispondenti al medesimo volume, sono formate degli stessi elementi, e non differiscono che per i volumi di uno degli elementi, il volume dell'altro elemento restando lo stesso, la densità cresce proporzionalmente al numero dei volumi del primo elemento, come anche cresce in proporzione della densità dell'elemento medesimo, accrescendo la pressione esterna. La densità dell'anidride di carbonio, per esempio, è minore di quella dell'acido carbonico, che è condensabile, mentre l'anidride di carbonio è gas permanente.

4° Quando si sostituisce in un composto ad un elemento un altro elemento corrispondente allo stesso volume, ma il volume della combinazione non si modifica, la differenza di densità nei due composti è proporzionale alla differenza delle densità dei due elementi, a modo di esempio, sostituendo il cloro all'idrogeno, il bromo al cloro, l'iodio al bromo, le densità aumentano, ed i composti che ne derivano sono progressivamente meno volatili.

COKE (FABBRICAZIONE DEL) (*Chem. Ind.*). — Chiamasi coke il carbone che si ricava dalla calcinazione di qualunque combustibile fossile, in recipienti, in forni ed in catasti, dove l'aria non entra liberamente. La nascita fu detta arse, nome forse troppo generico e non bene espressivo, tanto che non venne adottato nel linguaggio comune.

Più specialmente diremo poi coke il carbone rigonfio, spongioso, lucido, che si estrae nel detto modo dal bitumeroso e dalle lignite bituminose.

A che data risalga il primo impiego del coke qual combustibile, non è bene accertato, sembra tuttavia che possa ritenersi contemporaneo al uso degli alti forni per la metallurgia del ferro, ed è poi fuor di dubbio che agl'Inglesi appartiene il merito di un tale tentativo.

Nella *Storia dello Staffordshire* di Plot, pubblicata nel 1686, si legge che il bitumeroso veniva carbonizzato così esattamente come il legno, e che il prodotto di tale operazione chiamavasi coal. Bordenborg, che scriveva nel 1734, ci narra che in taluni distretti dell'Inghilterra utilizzavasi il coke per fondere il ferro. Jars scrisse, nel 1769, che il coke fabbricavasi in Inghilterra non soltanto col primitivo metodo delle foreste, ma anche mediante apposite forme. Nel 1781, secondo quanto lasciò scritto il vescovo Watson, l'applicazione del coke alla fusione del ferro era generale in Inghilterra. L'impiego del coke sarebbe stato introdotto in Francia verso il 1770 dall'inglese Jars, sopra citato.

Tre sono i metodi fondamentali con cui si eseguisce la fabbricazione del coke: il primo è in egual modo analogo a quello che si segue nelle foreste per la carbonizzazione del legno, e consiste nella combustione imperfetta del bitumeroso disposto in mucchi od in catasti; il secondo è quello che si segue nelle fabbriche del gas illuminante, sottoponendo il bitumeroso ad una specie di distillazione, con cui, mentre si ottiene il coke sono utili rendite, si trae pure intero partito dei prodotti gasosi e condensabili col terzo infine, il quale mira, come il primo, a semplice scopo di carbonizzazione, si riscalda il bitumeroso entro forni di speciale costruzione, perciò si perde tanto meno che sia possibile di materia volatile e di calorico, ed il prodotto possegga tutte le qualità che dai compratori sono richieste.

Considerazioni generali sulla fabbricazione del coke. — Secondo che è ottenuto coll'uno o coll'altro dei sopraindicati metodi, il coke possiede proprietà ben diverse, e facile sarà il comprendere i motivi di tale differenza, quando si rifletta che è tanto migliore quanto più elevata è la temperatura che ha subito, quanto più grande è la massa su cui si opera, e quanto maggiore è la durata dell'operazione. Tutte queste condizioni, le quali non si possono ottenere, e che non è d'uopo di evitare nel metodo per distillazione, si conseguiscono invece nella carbonizzazione nei forni, ed il coke così prodotto è quello che solo si ricerca per la maggior parte dei lavori industriali e per le locomotive. Il metodo della distillazione, pertanto, è solo usato quando scopo precipuo della operazione è di ottenere il gas illuminante.

Il metodo della carbonizzazione in mucchi dà un prodotto di qualità media fra quelle che si hanno cogli altri due metodi, però il rendimento in tal caso è considerevolmente inferiore: così, mentre colla distillazione si ha in media da 50 a 55 per 100 di prodotto, e colla carbonizzazione in forni il 70 per 100 od anche più, col metodo delle carbonaie la quantità di prodotto rimane fra il 60 ed il 65 per 100, e di rado arriva al 60. Quest'ultimo metodo, tutta-

vie, si usa nelle grandi fornace che, situate in vicinanza di una cava di lignitrace, danno modo di averlo sul luogo, e di sì poco valore che non gioverebbe costruire e mantenere apposite forni.

Le forme dei forni da coke sono diverse, e tali devono essere il più delle volte, onde sono adatte alle diverse qualità dei lignitrace, così, per carboni magri di difficile combustione convengono forni con molta permetro, poco alto e guarniti di condotti interni alle loro pareti e sotto il suolo per riscaldarle così da facilitare la carbonizzazione del lignitrace, invece per carboni bituminosi inglesi si preferiscono forni rettangolari od ellittici, di poca base e molta altezza, nei quali si opera con grandi masse e con una combustione lenta, ciò che tende a dare un prodotto delle migliori qualità. Per gli stessi carboni inglesi non si riconobbe la necessità di riscaldarne il suolo e le pareti, perchè, se con carboni magri tale artificio aumenta quasi del 5 per 100 la rendita e diminuisce la durata dell'operazione, lo stesso poi non succede pei carboni grassi che non hanno bisogno di tale aiuto; infatti, essendo stato un tale sistema più volte provato in Inghilterra, venne colà definitivamente abbandonato. Vuolsi dal resto osservare che esso, tendendo ad accelerare la carbonizzazione, riesce, per ciò solo, piuttosto nocivo alla qualità del prodotto.

La fiamma che svolgesi nella carbonizzazione nei forni rappresentano una quantità di calore che equivale a circa la metà del calore sviluppato nel coke consumato, e che perciò non sempre si lascia disperdere. Pertanto in alcuni casi, come a Bersing, si usano a vaporizzare l'acqua di una caldaia a vapore, a Parigi, come a Londra, è in uso il sistema di Dubouché che consiste nel condurre i gas così ben nella prima ora della carbonizzazione, in adatti condensatori e purificatori, a ritrarne il gas illuminante, il cui potere luminoso però risulta leggermente inferiore a quello ricavato dalla distillazione, come alquanto inferiore risulta pure la qualità del coke residuo. Altrove è in uso il sistema dell'inglese Coz di porre, cioè, sopra un ordinario forno a coke un forno chiuso di distillazione, scaldato colla fiamma perduta del primo, il forno inferiore produce in tal caso coke industriale, e il superiore gas illuminante e coke per l'uso domestico. Tale sistema è l'unico in cui mentre si utilizza il calore perduto, non si altera sensibilmente la quantità del coke e dei gas prodotti. In altri luoghi, soprattutto negli stabilimenti dove, mentre il lignitrace è di poco valore, si abbisogna di vapore, la fiamma perduta si fanno lambire un forno di distillazione, se con però tiene molto bassa la temperatura, condizione che favorisce la produzione di maggior quantità di catrame. Infine, si possono anche raccogliere i gas prodotti nella carbonizzazione e quindi bruciati o nel forno stesso, ovvero in forni a vetro o simili, sistema però che richiede troppe cure nella condotta dell'operazione, cure che non sempre sono compensate dall'utile che se ne ritrae. Inoltre è ben da ponderare che, nel voler utilizzare i gas perduti, non si deve aumentare la corrente d'aria, così che determinerebbe le qualità del coke.

La spesa della riduzione del lignitrace a coke nei forni varia, per ogni tonnellata del secondo, da lire 3 a lire 4 nelle quali il valore del lignitrace impiegato.

Durante la carbonizzazione, il lignitrace prima quasi per intiero delle sue materie volatili, e quindi il coke si compone di carbonio quasi puro misto a poca cenere, così tanto meno, quanto migliore è il carbone su cui si opera, il coke però contiene ancora il zolfo che presentava nel lignitrace, non è possibile che talvolta ne contenga di più, in ragione del maggior peso di carbone occorrente a produrre un dato peso di coke. Risulta, infatti, da accurate indagini fatte nel 1856 a Londra sul carbone di Ramsay, uno dei migliori per fare il coke, che se ne conteneva 1,46 per 100 di zolfo, mentre nel coke dal medesimo prodotto se ne trovò 1,94 per 100. Siccome d'altra parte, 140 chilogrammi di lignitrace occorrono per fare 100 di coke, ne segue che appena $\frac{1}{10}$ dello zolfo contenuto nella materia prima si perdette nella carbonizzazione, e che una parte di zolfo realmente si perde, lo prova la calce che occorre per purificare il gas illuminante dai composti idrosolforati che contiene.

Anche la cenere nel coke è maggiore che nel lignitrace, e ciò non solo pel motivo già accennato, ma anche pella volatilizzazione che, per così alte temperature, succede dei materiali di cui sono composte le pareti stesse dei forni e che si uniscono al coke; infatti, la sostanza capillare che trovasi sovente sulla superficie dei pezzi di coke non è altro che silice con tracce di carbone e ferro, che allo stato di volatilizzazione vennero arrestati poi e condensati per un repentino raffreddamento.

Non solamente le diverse specie di lignitrace hanno diverse attitudine ad essere ridotte in coke, ma ve ne sono molte per cui l'operazione è inconveniente, non potendosi il prodotto usare come combustibile.

Danno il miglior coke i carboni grassi, bituminosi e duri, i carboni con troppe materie volatili danno un coke assai poroso e leggiero, e quelli magri danno un carbone in pezzetti, che non può impiegarsi economicamente.

I migliori lignitrace per coke, ci conosciuti, sono quelli di Saint-Etienne in Francia, e di Mons nel Belgio, entrambi però sono inferiori ai lignitrace inglesi. Quello di Saint Etienne, provato per locomotive, diede un effetto utile di circa 7 ad 8 per 100, inferiore a quello dei migliori coke di New-

castle; quello del Belgio poi contiene molta cenere. Laonde negli acquisti di coke o di litantrace da coke, che quel governo fa per le sue ferrovie, si stabilisce un dato quantitativo di cenere, con premi o penali per le qualità che si trovano in meno od in più, ma è significativo il fatto che solo quando le ceneri eccedono la proporzione del 7 per 100 si fa una riduzione sul prezzo; tale enorme quantità di ceneri non trovasi mai nei coke inglesi che sono in uso per le vaporiere (Biglia, *Sui combustibili*).

In Inghilterra i migliori carboni da coke sono incontestabilmente quelli delle provincie di Newcastle, che s'imbarcano a Middlesborough, Hartlepool, Sunderland e Newcastle; nel mezzogiorno, può ad essi far concorrenza il litantrace bituminoso di Ebw-Vale; sonvi poi nel bacino di Cardiff le miniere Wavra e Dinas, che danno eccellente carbone da coke, di cui si fa uso soprattutto in Francia. Anche il carbone Tredegar, presso Newport, può servire a far coke, ma dà un prodotto leggermente inferiore a quello dei carboni sovra citati; tuttavia è molto adoperato in Irlanda, in cui, attesa la distanza, costerebbero di più i carboni di Newcastle.

Il Biglia, da cui abbiamo estratti molti fra gli utili particolari accennati, ha riassunto nella seguente tavola i risultati di esperienze comparative sui diversi coke, in ordine al loro effetto utile nei focolari delle locomotive

Designazione dei carboni	Rendimento per 100	Acqua evaporata per chilogr	Scorie per 100	Ceneri	Valore comparativo in ordine al potere calorifico ed al rendimento	Osservazioni
Coke del carbone Brancepeth (Newcastle) .	74	5,96	0,76	5,10	0,95	pochissimo fumo
» » » id	71	6,62	0 67	3,92	0,94	
» » Bowden-Close id. .	73 1/2	7 00	0,68	3,00	1,02	
» » New-Pelton id. .	70	»	1,84	»	0,99	
» » Helmside id.	70	»	2,09	»	0,98	
» » Ebw-Vale (paese di Galles)	»	»	»	»	1,00	
» » Dinas (Cardiff)	73	6,81	0,70	5,14	1,00	non fuma
» » Tredegar id. . .	68	6,41	1,32	»	0,86	

Non furono compresi i coke di qualità più scadenti e che si traggono dall'interno dell'isola, e che sono quindi fuori del caso di poter concorrere alla esportazione, attesa la grave spesa del loro trasporto ad un luogo d'imbarco.

Praticamente, pertanto, le migliori qualità di carbone a coke inglese sono quelli Dinas, pel sud; e pel nord, i litantraci di Bowden-Close, di Pease-West, come anche quelli di Marley Hill. Il carbone Brancepeth è anche ottimo e molto usato nelle ferrovie inglesi, ma è alquanto più leggiero di quello di Marley-Hill e di Pease-West, e dà quindi un calore meno intenso e serve meno bene per pesanti convogli; tale sua leggerezza, d'altronde, nei trasporti all'estero, è cagione di un maggior nolo che i capitani domandano per trasportarlo.

Per la esportazione, essendo poi anche da tenersi conto della durezza relativa del coke (qualità che influisce assai sul calo che farà in viaggio), noteremo che i coke Pease-West o Marley Hill vengono, in generale, riputati più duri di quelli del paese di Galles, come più duri sono anche i rispettivi litantraci.

Il coke inglese del Nord, reso a bordo, ha un valore che varia da 14 a 15 scellini per tonnellata; il carbone da coke vi si paga di rado più di 6 scellini a 1/4. Nella contea di Galles, invece, il carbone da coke vale da 9 a 10 scellini, ed il coke proporzionatamente di più. Ne consegue che, pei paesi nei quali il nolo da Cardiff o da Newcastle è uguale, i carboni del nord sono da preferire, anche laddove il costo totale, compreso il nolo, è uguale pel coke delle due provenienze, perchè, oltre al vantaggio della maggiore durezza, il paese di Newcastle è più conveniente, non foss'altro, per la scelta più vasta che, rispetto a tal combustibile, vi può farsi di merci da sbarco. Conviene però assicurarsi che il coke sia ottenuto con carbone che si estrae dalla miniera, e non colla sola sua polvere, come purtroppo usano non pochi manifattori di quel distretto, valendosi della proprietà che possiede tal polvere di agglutinarsi facilmente, la qual cosa non avviene per la polvere dei carboni della contea di Galles: il coke fatto con litantrace in polvere è sempre meno puro, essendo più facile che vi siano frammiste materie estranee.

I litantraci d'Australia (sud) sono buoni per la conversione in coke, ma danno un effetto utile minore di 1/4 circa dei carboni inglesi. In America si hanno pure litantraci da coke, di cui i migliori danno un effetto utile uguale a 9/10 del litantrace inglese (Biglia).

È un fatto difficile da provare con argomenti scientifici, ma pure confermato dall'esperienza, che si produce un coke migliore con un litantrace di fresco

estratto, che non collo stesso che abbia soggiornato all'aria aperta per alcuni mesi. Vuolsi che ciò provenga da la facilità con cui dai carboni, specialmente da quelli bituminosi e più adatti alla fabbricazione del coke, si sprigionano materiali idrocarburati volatili, i quali probabilmente concorrono a rendere aggiotinante il litantrace. Infatti, in nessuno dei paesi dove si usa litantrace inglese non si è potuto mai fabbricare coke di egual durezza e potere calorifico come quello che si produce in Inghilterra. Ciò non ostante, se si opera con attenzione, la differenza può solo ridursi al 5 per 100, ed allora si preferisce fare il coke sul luogo del consumo per evitare le perdite che si hanno col coke estero e durante il trasporto e nel gran numero di caricamenti e di scarichi che deve subire; è operando così, infatti, che la grande Società ferroviaria dell'Alta Italia è giunta a produrre un coke che costa alquanto meno dell'inglese.

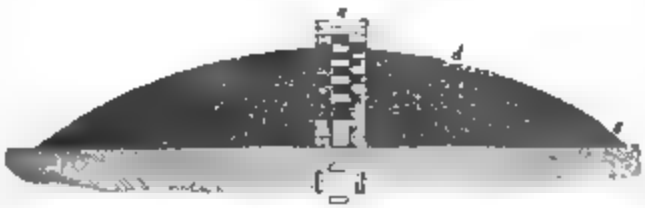
In ordine alla fabbricazione del coke, si può dividere il litantrace in tre varietà. La prima offre un coke in polvere o, quanto meno, pochissimo coerente; la seconda dà un coke poco rigonfiato e il di cui volume non differisce notevolmente da quello del combustibile primitivo, la terza, infine, è quella che scaldata subisce una parziale fusione e che dà un prodotto molto voluminoso, leggiero ed omogeneo. Si possono distinguere le tre varietà coi nomi di litantrace secco, litantrace magro, Litantrace grasso, le due ultime varietà si confondono nel linguaggio tecnico col nome di litantraci agglutinanti.

Procedimento delle carbonaie. — I litantraci secchi ed in pezzi non molto grossi sono d'ordinario carbonizzati in mucchi tronco-conici, ed in emisferici, ovvero in catasto prismatiche allungate.

In Inghilterra ed in ispecie nello Staffordshire s'inalza, sopra un terreno sodo, secco ed orizzontale ed in vicinanza di un corso o di un serbatoio d'acqua, un mucchio a guisa di una carbonaia X a base circolare, la cui forma è indicata nella figura 115. S'incomincia perciò a costruire con mattoni, nel centro di un'area battuta o piana, un piccolo camino di 1 metro e 40 centim. di altezza, cui si sovrappone talvolta un tubo di lamiera o di ghisa di 35 centim. di altezza e 25 di diametro, munito di registro onde poter regolare a norma dell'occorrenza il tirante d'aria, i mattoni sono soltanto sovrapposti gli uni agli altri senza interposizione di cemento, il calore cui essi vanno sottoposti è bastevole per vetrificarli in parte alla superficie e farli aderire così gli uni agli altri in modo che vengano a costituire un sistema bastevolmente sodo. La disposizione dei mattoni, come si rileva dalla figura, deve esser tale da lasciare spazii vuoti pel passaggio dei prodotti gazosi.

La base del camino si forma col porre dapprima sul suolo quattro mattoni disposti come indica la figura, e sovr'essi, con sovrapposizioni di altri tre mattoni per lato, si elevano quattro muricciuoli, poi sugli angoli che questi fanno tra loro si pongono altri mattoni, e così si continua la costruzione a secco, facendo in modo che i mattoni di ciascheduno strato lascino tra di loro altrettanti vani quanti corrispondono ai mattoni sottoposti che loro servono di sostegno. Quando il camino non si fa terminare col tubo che abbiamo poc'anzi accennato, se ne può chiudere l'apertura con un coperchio o, che è un largo mattone od una lastra di terra cotta. Il litantrace è allora disposto circolarmente attorno a questo camino, ammucchiandolo in modo che i pezzi più grossi siano appoggiati alle sue pareti, poi contro essi e nella parte periferica si pongono i pezzi più minuti, compiuto il mucchio, se ne copre la superficie con uno strato di polvere di coke residuo di operazioni precedenti, lasciandone tuttavia scoperto l'orlo inferiore per l'altezza di circa 30 centim. La quantità di litantrace di cui si compone un mucchio è d'ordinario di circa 20 tonnellate. L'accensione del mucchio si determina gettando entro il camino, dal suo orifizio superiore, una certa quantità di trucioli o pezzi di legno o di litantrace precedentemente accesi. L'accensione si propaga tosto alla base per tutta la massa del combustibile, ed un fumo denso esce dalla bocca del camino e da molti punti della superficie emisferica, come si fa per le carbonaie, si cerca anche qui di regolare l'andamento della carbonizzazione in modo da ottenerla uniforme in tutti i punti del mucchio, così, se i prodotti volatili troppo abbondevolmente si estricano in qualche parte, tosto l'apertura per cui si sprigionano si chiude più o meno con qualche palata di polviscolo di coke, che si batte e si addensa. E per l'opposto, quando si riconosca troppo lenta in qualche punto l'azione del calore, la si rinvigorisce aprendo una finestra nello strato di polviscolo che forma la coperta. Il termine della carbonizzazione è seguito dall'apparire azzurre le fiamme

Figura 115.



che prima erano fuliginose e chiare, il che indica la produzione di ossido di carbonio, quando il fumo è cessato completamente, si chiude il camino centrale, si copre in tutto il suo ambito la carbonaia con polvicciolo di carbone inumidito, che si batte a dovere. Dopo tre o cinque giorni la combustione è cessata, e dopo altri cinque giorni circa, dacchè si chiusero le aperture, si procede all'estrazione del coke. Si comincia col gettar acqua in grande abbondanza sul mucchio, il coke tuttora incandescente si spegne, e l'acqua viene in gran parte scomposta. In tale istante sprigionasi quasi sempre una quantità abbondante d'idrogeno solforato dovuto all'azione dell'idrogeno dell'acqua sui solfuri alcalini e metallici contenuti nel litantrace. Si ottiene per lo più da 50 a 60 di coke in peso per 100 di litantrace impiegato.

Nel paese di Galles si dispone il litantrace da carbonizzare in cataste rettangolari lunghe talvolta da 40 a 50 metri, alte da 75 centimetri ad 1 metro e larghe da 1 metro e 60 centim. a 2 metri.

I più grossi pezzi si collocano nella parte centrale e vi si sovrappongono i più piccoli ed i minuti. L'accensione vi è talvolta determinata in diversi punti del lungo mucchio per mezzo di piccoli camini verticali, costruiti coi pezzi più grossi e più regolari del litantrace stesso, e distribuiti ad egual distanza (2 metri per lo più) gli uni dagli altri. Seventemmo però si comunica l'accensione ad un estremo soltanto, ed a misura che la combustione procede e la massa si fa incandescente, si ricopre il mucchio con polvicciolo e con ceneri delle operazioni precedenti, e così si incomincia da un estremo e si procede quando si tratta di spegnere il coke incandescente e disfare il mucchio.

In Francia, tal metodo di carbonizzazione in mucchi è soprattutto seguito in vicinanza delle cave e dei pozzi d'estrazione dai mercanti di coke, i quali traggono così partito del litantrace in piccoli pezzi che non troverebbe acquirenti.

Niun dubbio che questo modo di procedere sia economico per la semplicità dell'apparecchio; vuolsi tuttavia osservare che, per quanto l'esperienza insegnò, i litantraci grassi poco si prestano a tal maniera di carbonizzazione, per la difficoltà colla quale l'aria si fa passaggio per mezzo alla massa di combustibile che si rammollisce e si aggiustava. In alcuni luoghi si ottiene, col descritto procedimento, un coke pesante che rassomiglia, per le sue proprietà, all'antracite ed è di troppo difficile combustione (Sobrero).

Fabbricazione del coke in forni aperti rettangolari. — Nella Silesia (a Gleiwitz) la carbonizzazione del litantrace si eseguisce con un metodo che immaginava l'ingegnere Brand e che ha il vantaggio di essere poco costoso pel primo impianto e di dare un coke denso di ottima qualità. La figura 116 rappresenta la sezione trasversale del forno, il quale ha la forma di un rettangolo, ed il cui suolo è formato di mattoni refrattari, collocati di costa ed assettati sopra un letto di scorie vetrose provenienti dal lavoro di un alto forno, siffatta disposizione ha per iscopo di mantenere il suolo del forno a coke in convenente stato di secchezza. I lati sono costruiti in muratura, e sono rivestiti interamente di mattoni refrattari, essi fiancheggiano il forno in tutta la sua lunghezza, che può variare da 13m,85 a 18m,85, hanno 1m,57 di altezza e sono distanti l'uno dall'altro metri 2,50. In essi è praticata una serie

Figura 116.

di canali *c c* a distanze regolari l'uno dall'altro di 0m,65, ed alla medesima altezza dal suolo, che può essere di 0m,55 a 0m,60, cosicchè i canali di uno dei fianchi corrispondano esattamente a quelli del fianco opposto. Ciascuno dei detti canali comunica con un camino verticale praticato nel massiccio della parete, che si apre in alto in *d d*, per la quale apertura si può a volontà determinare un tiraggio d'aria.

Per caricare il forno si procede come segue: si chiude con muratura uno dei due lati che costituiscono gli estremi del forno, e per l'altro lato s'introduce nel suolo del forno carbon fossile minuto, e dopo averlo inumidito con acqua vi si stende e vi si calca coi piedi in modo da farvi uno strato compatto, abbastanza alto perchè giunga a livello del lembo inferiore dei canali *c c*, allora per queste aperture si fanno passare tronchi di legno, aventi ad un estremo il diametro di metri 0,16 ed all'altro di metri 0,10. La lunghezza di questi tronchi è tale che passando per una delle aperture indicate traversano tutta la capacità del forno ed entrano nell'apertura che vi sta di fronte. Codesti tronchi si coprono di litantrace minuto bagnato con acqua, che attorno ad essi si comprime e si addensa; ciò fatto, si riempie tutta la capacità del forno di litantrace minuto, esso pure bagnato, che vi si comprime a strati successivi di 16 a 18 centim. di altezza. Quando il caricamento è giunto all'orlo delle pareti, si compie la carica con litantrace in polvere e con argilla che vi forma uno strato denso alto da 6 ad 8 centimetri e, ciò fatto, si chiude con muratura quello degli estremi del forno che era rimasto aperto durante tutta l'operazione. Allora si estraggono i tronchi di

legno che occupano le aperture *a e*, e restano permanente nella carica del forno, a livello delle suddette aperture, attraverso canali liberi e comunicanti dall'una di esse a quella che le sta opposta, rendendone questa indispensabile pel buon andamento della fabbricazione del coke. Prima di accendere il forno si chiudono tutti gli orifizi superiori dei camini *d d* di uno dei lati, ponendosi sopra un mattone di pietra, e si lasciano libere le corrispondenti aperture dei camini del lato opposto, per lo contrario le aperture a livello del suolo *e e*, che corrispondono ai camini aperti, si chiudono con un tappo di terra cotta, mentre si lasciano aperte i fori al medesimo livello del lato opposto ed in corrispondenza dei camini chiusi. La fig. 116 indica appunto la disposizione a cui qui si accenna.

La combustione del litantrace si determina spingendo per le aperture *e* lasciate aperte, fasci di legno secco, tutto si stabilisce una corrente d'aria, che nella figura è indicata dalle linee, la quale entrando per l'apertura che servì all'introduzione del legno secco, percorre il canale orizzontale e quindi il camino verticale di cui è fornita l'apertura *e* chiusa dal lato opposto. Dopo sei od otto ore, la combustione è pervenuta ad invadere il litantrace del lato opposto a quello per cui s'introdusse il fuoco, allora si invertisce la corrente d'aria, chiudendo i camini che erano aperti ed aprendo i chiusi e facendo lo stesso per le aperture inferiori, si lasciano le cose procedere in questo verso per due o quattro ore, poi nuovamente si inverte il corso d'aria, e questi invertimenti si ripetono ad eguali intervalli di tempo, finchè la conversione del litantrace in coke sia compiuta. L'operaio che dirige tale operazione deve aver cura che i canali sotterranei non vengano ad ostruirsi, quindi egli li sgombera di quando in quando con un tubo di ferro ricurvo ad uno degli estremi. È pure cosa assai importante il tener conto della forza del vento che può spirare più gagliardo dall'uno o dall'altro lato del forno, in tal caso si avverrebbe bene necessario moderarne l'effetto col chiudere imperfettamente le aperture laterali sulle quali esso è diretto. Debbono pure essere chiuse e lutate accuratamente le fessure che per avventura si mostrassero nelle pareti del forno. L'operazione è, per lo più, al suo termine in otto giorni, e si conosce che la conversione del litantrace in coke è compiuta dalla luce bianca che esce dai camini *d d* e dalla resistenza che si prova quando si spinge un asta di ferro attraverso allo strato di polviscolo o terra da cui è ricoperto il litantrace. In allora chiudonsi completamente tutte le aperture e due giorni dopo il fuoco è spento, e si procede all'estrazione del coke, la quale si fa da quello degli estremi del forno che è più stretto, abbattendo il muro che lo chiudeva. Il coke fabbricato con questo procedimento riesce di ottima qualità per l'uso degli altri forni. Se l'estrazione è fatta con cura si trovano ancora pezzi di coke di 0m,20 di diametro. La quantità di prodotto varia da 50 a 55 per 100 di litantrace.

Si sono fatti in vicinanza di Saarbrück alcuni tentativi con forni di 2 metri di altezza, ma non avendo offerto buoni risultati, si abbandonarono.

La teoria di cotal metodo di carbonizzazione non è difficile da comprendere. Il litantrace che trovasi in vicinanza dei condotti trasversali essendo portato all'incandescenza, fa sì che questi operino come graticci tenuti di ferro. L'aria si sviluppa pertanto non per la combustione del litantrace che arrendesi i canali, ma per la combustione dei prodotti gazosi che si sprigionano in tal circostanza. La carbonizzazione si compie pertanto dall'alto al basso e dal basso all'alto ad un tempo.

Nel mezzogiorno del paese di Galles ed in taluni altri distretti dell'Inghilterra si costruiscono secondo tal medesimo forno di 4m 80 di larghezza. In questi grandi forni la massa non arriva ad infiammarsi completamente che in capo di trentasei a cinquantaquattro ore. Durante l'operazione è necessario che un operaio salga sul tetto del forno e tenga, con una lunga asta di ferro, diversi punti della superficie fino ad arrivare alla massa del coke. Ciò gli serve per riconoscere quale altezza ha raggiunto la scomposizione del litantrace e quando s'accorge che in un dato punto la carbonizzazione si è effettuata più rapidamente che altrove, chiude il camino che vi corrisponde, rallentandone così l'andamento.

Fabbricazione del coke nei forni ovoidali. — Il procedimento descritto nel paragrafo precedente si rappresentano già la produzione del coke compatto, per così dire in vasi chiusi, con una conservazione di litantrace quasi intatta e certamente si prodotti gazosi che questo può fornire. Nel medesimo principio si fonda la costruzione e l'impiego dei nuovi forni da coke, dei quali le foggie e le dimensioni si variarono in moltissime guise, sempre coll'intendimento di ridurre, per quanto possasi, l'azione dell'aria sopra il coke, e di avvicinarsi sempre più alle condizioni di una vera distillazione secca ad alta temperatura.

Nella sua forma più semplice un forno a coke è una camera costruita con materiali refrattari e munita di due aperture, l'una sulla volta per caricare il forno e per dare uscita ai prodotti gazosi della scomposizione del litantrace, l'altra sopra una delle pareti per l'estrazione del coke. Tali camere sono talvolta isolate, ma loro sovente disposte in serie sono nondimeno in una stessa costruzione. Le figure 117 e 118 rappresentano i forni a coke più comuni in Inghilterra. La carica di ciascun forno è bene rettangolare e sormontata da una volta semicircolare. Il suolo e pavimento del forno ha 4 metri di

lunghezza per 3m,30 di larghezza; l'altezza varia da 1 metro a 3,50 sebbene quanto alle dimensioni i forni a coke variino notevolmente, preferendosi dagli uni i vasti, dagli altri gli stretti ed angusti.

L'interno di tali forni è costruito di mattoni refrattari, le pareti che dividono l'una camera dall'altra, e specialmente quelle che ne formano le due facce, debbono aver forza bastevole per reggere alla pressione delle vôlte sopraestanti, le quali hanno al centro un'apertura fatta a guisa di tramoggia *aaaa*,

Figura 117.

che serve sia al caricamento del forno, sia a dare uscita ai prodotti gazosi che si sviluppano nella scomposizione del litantrace. Ciascuna camera è munita di un'apertura e di una porta *bb* che si schiude a volontà mediante una saracinesca *d*, che si alza e s'abbassa col mezzo di una leva a contrappeso *f*, ovvero è sostenuta e gira sopra due robusti cardini.

Figura 118.

Sulla porta stessa, qualunque possa essere la sua disposizione, sono praticati parecchi fori destinati a permettere il passaggio dell'aria entro il forno, ma insieme a sviarlo convenientemente. Il caricamento del litantrace si fa dapprima per la porta, poi, chiusa questa, si compie per l'apertura praticata nel vôlto. Il forno essendo ancora assai caldo per una precedente operazione, il litantrace trovasi tosto portato a tale temperatura che ne determina la scomposizione. Svolgonsi pertanto prodotti volatili, i quali, per l'aria che entra nel forno mercè le aperture praticate nella porta, si accendono e si forma di fiamme escono dall'apertura superiore della vôlta. È facile regolare il tiraggio di aria che si stabilisce nel forno, col chiudere più o meno l'apertura suddetta, il che si fa per mezzo di una lastra o di un coperchio di ferro. Possesi pure scemare il passaggio dell'aria nel forno chiudendo con argilla alcuni dei fori praticati nella porta. La fiamma che esce dall'apertura superiore è in sul principio rossa e fuligginosa, poi in sul termine si fa chiara, per cessa affatto. Quando si giudica che l'operazione è al suo termine, si chiudono le aperture della porta e si copre con una lastra di ferro l'orifizio che dava uscita ai gas, dodici ore dopo aperta la porta, si procede all'estrazione del coke, che si fa cadere a pezzi entro carri di lastra di ferro, poi si porta in luogo opportuno, dove, versandovi acqua sopra, si spegne (Sobrero).

Ai forni da coke si dà pure la forma di una capacità cilindrica sormontata da una vôlta emisferica. Invece della porta di ferro, usasi pure di chiudere l'ingresso del medesimo con un muro di mattoni fatto a secco, la corrente d'aria si stabilisce allora per gli interstizi che sono tra i mattoni. Durante l'operazione e per regolare la corrente dell'aria si spalma dapprima la parte inferiore del muricciuolo con terra grassa, lasciando scoperta la sua parte superiore, per la quale si continua la penetrazione dell'aria fino ad operazione compiuta, al qual punto si applica argilla sulla parte del muricciuolo ancora nuda, e si chiude l'orifizio superiore siccome fu detto. Per vuotare il forno si abbatte il muricciuolo, che si ricostituisce dopo una susseguente carica.

Nella costruzione e nell'andamento del lavoro dei forni da coke si deve cercar di riunire, per quanto si può, le condizioni per le quali si ottenga: 1° che il calore si disperda il meno possibile, 2° che si brucino interamente le materie volatili, 3° che la scomposizione proceda, per una parte della carica dal basso in alto, e per l'altra dall'alto in basso; 4° che si renda facile il caricamento e facile l'estrazione del coke.

Si soddisfa al primo scopo costruendo i forni con muri grossi, e coprendone la vôlta con sabbia o qualsiasi altra materia poco conduttrice del calore, ovvero costruendo una doppia vôlta, a qualche distanza dalla prima, acchè i gas siano costretti a passare per le spazie vuote compreso tra i medesimi, prima di uscire per l'apertura superiore.

Il secondo scopo fu raggiunto col praticare nelle pareti del forno parecchi canali per quali l'aria si può condurre a punti diversi della carica e regolarne l'afflusso chiudendoli od aprendoli convenientemente.

Onde raggiungere il terzo scopo, la costruzione è fatta in modo che i prodotti della combustione siano costretti a circolare entro canali disposti immediatamente sotto il pavimento e lungo le pareti.

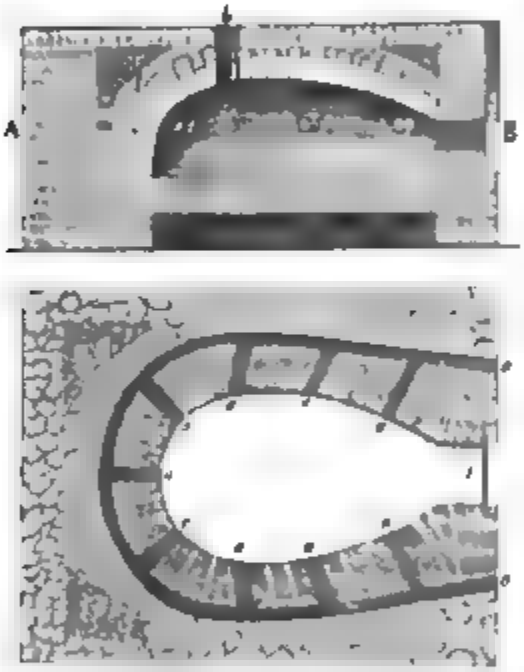
Adottando, finalmente per forni una forma rettangolare al disotto della origine della vôlta, e facendo che il rettangolo abbia maggior larghezza sulla sua faccia anteriore che sull'opposta, si è raggiunto l'ultimo scopo, quello cioè di rendere facile il caricamento del forno e l'estrazione del coke.

Tutte le accennate condizioni si possono trovare sufficientemente riunite al forno rappresentato dalla fig. 119 che s'impiega in prossimità alle rinomate cave di Saarbruch. La sezione orizzontale è di forma ovale col maggior diametro di 3 metri, il minore di due.

La maggiore altezza della vôlta al suolo è di 1 metro. Un camino b è praticato nella vôlta per l'introduzione del litantrace e per l'uscita dei prodotti della sua scomposizione.

A metà circa dell'altezza dal suolo è nelle pareti del forno praticato un canale che lo percorre tutto all'intorno, e che si termina nella faccia anteriore del forno per mezzo di due aperture o o. Esso poi comunica con 9 canali i quali si aprono nell'interno del forno in ee. Le aperture o'o' si possono a volontà

Figura 119.



chiudere con tavoloni. L'apertura B è munita di porta, e per essa s'introduce una parte del litantrace e si fa l'estrazione del coke, la porta chiude quasi perfettamente, comechè l'aria che per essa può penetrare nel forno è cosa di poco momento.

Il suolo del forno è di mattoni refrattari, la vôlta e le pareti sono rivestite di muratura di gres silicoso; gli spazi vuoti sopra la vôlta SS sono ripieni di materie non conduttrici del calore.

Come per tutti i forni a coke, così per questo, quando non abbia ancor servito o da lungo tempo sia lasciato inerte, è d'uopo portarlo ad elevata temperatura affinchè, introducendo il litantrace, questo venga a scomporsi e così a somministrare materie gazose. Il primo riscaldamento si fa collocando sul suolo uno strato sufficiente di litantrace, a cui si pone fuoco e che si lascia bruciare rinnovandolo, se occorre, finchè le pareti e la vôlta siano portate al rosso. Tolgonsi allora le ceneri, si pulisce il suolo e si copre di litantrace minuto che si stende uniformemente all'altezza di 30 a 50 centimetri. Quanto più alto è questo strato, altrettanto più dosse riesce il coke, ed altrettanto più lunga vuol essere l'operazione. Chiusa la porta, ed il forno essendo a convenuta temperatura, tosto incomincia la scomposizione e l'estrazione dei prodotti gazosi; allora per le aperture o o penetra l'aria nell'interno del forno e lambisce la parte superiore della carica, mentre i prodotti volatili si accendono. La fiamma si sfoga a traverso il camino b, essa dura finchè l'operazione è compiuta, tale periodo d'altronde è seguito dal vedere la superficie del coke ricoperta da uno strato di ceneri bianche. Prima ancora che si giunga a tal punto osservasi che la massa del combustibile vien divisa da numerose fessure verticali, le quali dalla superficie superiore discendono fino al suolo del forno. A quel punto si chiudono le aperture o o, e solo si lascia la corrente d'aria continuare per le fessure che rimangono intorno alla porta, anche questa più tardi si chiudono quando più passi esattamente, e si chiude pure l'orifizio superiore del camino. Così si abbandona il forno a sè per parecchie ore, dopo le quali si procede all'estrazione del coke, operazione che vuole essere eseguita con molta sollecitudine. Il coke appena estratto si spegne versandovi acqua sopra. Si procede quindi ad un nuovo caricamento (Sobrero, *Manuale di chimica*).

In ordine alla economia della produzione ed alla costanza e somma regolarità del lavoro, è commendevolissimo per la carbonizzazione del litantrace il forno rappresentato dalla fig. 120. Con tal sistema si ha una serie indeterminata di camere di carbonizzazione, disposte l'una accanto all'altra sopra una sola linea orizzontale. La forma di ciascuna camera è un rettangolo allungato e terminato superiormente da una vôlta cilindrica, esse sono chiuse ai loro estremi da porte di ghisa PP. La carica vi si introduce per mezzo delle aperture MM praticate nella vôlta. L'intero edifizio che contiene i forni è perfettamente rettangolare, e per maggiore comodità del lavoro è percorso sulla piattaforma superiore da due piccole vie di ferro, sulle quali si fanno correre piccoli carri a ruote, destinati a portare il litantrace alle bocche di caricamento di ciascuna camera di carbonizzazione.

Nelle pareti laterali de' forni, e in corrispondenza colla base della vôlta, trovansi da 5 a 9 aperture o, le quali comunicano con altrettanti condotti, praticati nel muro di separazione dei forni medesimi,

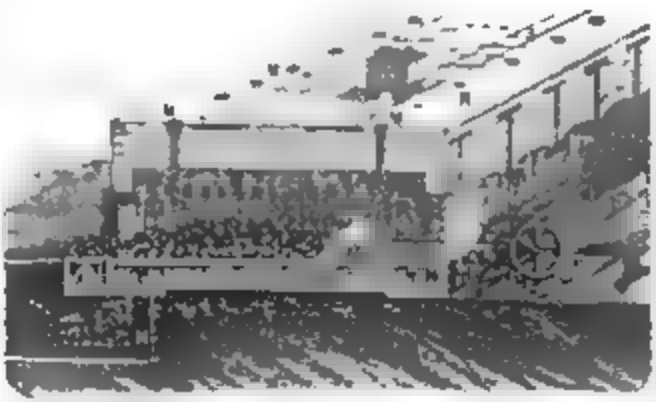
tali condotti discendono verticalmente, e continuano con altri che passano sotto il suolo dei forni. Nei suddetti canali passano i gas generati dalla scomposizione del litantrace, e vi incontrano una corrente d'aria, la quale vi giunge per mezzo di altri condotti aperti sulle facce del forno, e muniti di registro in *ll*, col quale la corrente d'aria si può regolare a volontà. Le fiamme che percorrono i suddetti canali sotto il pavimento dei forni si riuniscono quindi in un camino orizzontale HO, per essere poscia guidate nel camino principale dell'officina.

Supposto che le pareti del forno siano scaldate al calor rosso per una operazione precedente, si chiudono le due porte di ghisa, e per le aperture MM si fa il caricamento di litantrace (ordinariamente 6000 chil.). La quantità di combustibile che si introduce deve essere calcolata in guisa che si contenga comodamente nel forno il coke che vi si produrrà, malgrado l'accrescimento di volume che esso prende nel suo rigonfiare. Tosto la scomposizione incomincia ed i prodotti volatili si svolgono ed escono e si accendono per le aperture M'M'; allora si chiudono queste e si aprono tutti i registri *ll*. La combustione dei prodotti volatili avviene allora nei canali che sono incavati nelle pareti laterali e sotto il suolo, così il riscaldamento di questi e di questi determina la ulteriore scomposizione del litantrace. L'aria è così esclusa dalla capacità del forno, che è convertito in un vero apparecchio di distillazione. Quando l'operazione è già alquanto inoltrata, e scemata anche in conseguenza la proporzione delle materie volatili, convien diminuire pure la quantità di aria che è fornita dai registri *ll*. Terminata la scomposizione, si procede immediatamente alla estrazione del coke. Perciò si aprono le due porte che chiudono i due estremi di ciascuna camera, all'una delle due porte si avvicina una forte lastra di ghisa, detta scudo, larga quanto l'apertura della porta. La lastra è portata da un'asta orizzontale che, col mezzo di un sistema di ruote dentate mosse da una manovella, si spinge contro la massa del coke e, questa è distaccata dalle pareti del forno, esce dalla parte opposta, e cade sopra un piano inclinato lastricato di mattoni, su cui essa si divide rompendosi in pezzi. Il coke così estratto e si spegne immediatamente gettandovi sopra acqua in gran copia, ovvero si copre di polviscolo di carbone e si spegne poi lentamente, e poi lentamente si raffredda, e dopo due giorni si raccoglie.

A Seraing presso Liegi (Belgio) viene utilizzato il calore dei gas che si svolgono infiammati dai forni a coke, facendoli servire pel riscaldamento di caldaie a vapore che sono perciò collocate sopra gli stessi forni. Le camere di carbonizzazione dei forni di Seraing sono aperte ai due estremi, i quali sono perciò muniti di due porte di ghisa.

Il suolo di ciascun forno ha la forma di un rettangolo terminato ai due estremi da due trapezii. La volta è cilindrica sopra la parte rettangolare, e conica sopra i due trapezii. Ogni camera è munita di tre camini: uno al centro della volta cilindrica, e i due altri nei punti di giunzione della parte cilindrica colla parte conica della volta.

Figura 120.



La sezione del camino centrale è uguale alla somma delle sezioni dei due camini laterali. I tre camini non si lasciano però mai in azione contemporaneamente; così si chiudono i due camini laterali quando si impiega quello del centro, e reciprocamente. Il camino centrale serve a condurre i gas che escono dal forno a coke sotto una caldaia a vapore, la quale alimenta il motore dell'officina. Otto forni o camere di carbonizzazione sono riuniti in un medesimo edifizio e, tutti insieme, producono una quantità di vapore sufficiente per una macchina di 80 cavalli di forza. Quando non si utilizza in tal guisa il calore perduto delle fiamme, si chiude il camino centrale per mezzo di un registro e si fanno svolgere i prodotti gazosi luogo i due camini laterali.

Il prodotto medio dei litantraci che si carbonizzano a Seraing è di 160,5 in volume, e di 67 in peso per 100. La quantità di litantrace che ciascuno degli otto forni carbonizza nelle 24 ore è di 2750 chilogr.

Per compiere questa nostra rassegna dei procedimenti e degli apparecchi per la fabbricazione del coke, descriveremo ancora sommariamente il forno dei fratelli Appolt, che per la sua disposizione pos-

modo incontestabili vantaggi su quelli finora descritti.

Il forno di Appolt è anzitutto verticale, e si compone essenzialmente di una camera rettangolare di 5m,23 di lunghezza, 3m,49 di larghezza e 4 metri di altezza, suddivisa in dodici compartimenti verticali. Ognuno di tali compartimenti può considerarsi come un forno distinto. Gli intervalli liberi che separano i dodici forni comunicano liberamente fra loro, e formano nell'insieme uno spazio senza discontinuità. Ciascun forno o scompartimento ha un apertura in alto ed un altra sulla parte inferiore, la quale è chiusa da una porta di ghisa: la prima serve pel caricamento, la seconda per l'estrazione del coke. All'altezza di 0m,42 dalla base, le pareti di ciascun compartimento sono traversate da 24 piccole aperture orizzontali di 0m,14 di lunghezza e 0m,02 di altezza. Le aperture uguali sono prossime ad eguale distanza delle estremità. È per tali aperture che i prodotti volatili, resi durante la carbonizzazione, entrano negli intervalli liberi circostanti, dove sono bruciati dall'aria atmosferica. Si osservi che il calore così prodotto è più che sufficiente per carbonizzare tutto il litantrace da cui sono generati. I prodotti della combustione sono aspirati da due canali che fiancheggiano ciascun forno di 12 compartimenti.

Si riscalda dapprima il forno durante otto o dieci giorni, fino a tinta, cioè, che la sua temperatura interna sia di 1200 a 1400° circa, si procede al caricamento disponendo prima in fondo e ciascuna camera uno strato di polviscolo di coke di 0m,20 di altezza, il quale serve ad un tempo a proteggere la porta di ghisa dal grande calore che si produce nel forno, e per chiudere esattamente tutte le fessure. La carbonizzazione è compiuta nelle 24 ore, e, dopo trascorso un altro periodo eguale, si procede alla estrazione del coke da ciascun compartimento successivamente, in conseguo portando che se la carica di ognuno dei dodici compartimenti la fine con un intervallo di un ora fra l'uno e l'altro, si può avere un lavoro perfettamente continuo.

Il forno di Appolt differisce quindi notevolmente da tutti gli altri forni a coke, ed è quello che meglio di tutti gli altri riunisce le condizioni della scomposizione in vasi chiusi e nelle storte, ciascun compartimento, infatti, ha la più perfetta analogia colle storte da gas, eccettuate fatta delle piccole aperture per le quali i prodotti volatili escono per rivendere ed essere bruciati nello spazio libero circostante. L'aria esterna non potrà mai penetrare nell'interno degli scompartimenti, mentre in tutti gli altri forni a coke l'aria dovendo essere forzatamente ammessa al di sopra del litantrace da carbonizzare, basterà una disattenzione dell'operaio od un altra circostanza qualunque, per cui l'aria sia introdotta in troppo grande eccedenza, e dar luogo a perdita considerevole nel quantitativo di prodotto. Nel forno di Appolt la superficie di riscaldamento è grandissima, e la divisione della massa di litantrace in pezzi non molto grossi, e quindi facilmente aggredite dal calore, è uno e precipua delle rapide carbonizzazione.

Non ultima fra le disposizioni importanti del sistema di Appolt è la posizione verticale dei scompartimenti: per cui lo spazio occupato relativamente alla potenza di produzione è molto più piccolo che negli altri forni, il caricamento e l'estrazione del prodotto si fanno con una facilità ed una celerità grandissime, per ultimo la pressione, che è continuamente esercitata sul coke nell'atto della sua formazione, ha che quanto possiamo una densità relativa altissima. Ciascun compartimento di un forno di Appolt è capace di 1250 a 1400 chil. di litantrace, ed il prodotto di coke varia da 72 a 75 per 100 in media: dei litantraci bituminosi del Belgio si ottiene fino ad 82 per 100 di coke.

Dalla descrizione che abbiamo fatta dei diversi forni per la fabbricazione del coke risulta pertanto che questi si possono dividere in due distinte classi, secondo che i prodotti della scomposizione del litantrace sono aspirati dai canali e vanno nell'aria senza che se ne tragga alcun partito, o secondo che i gas sono bruciati in ambienti speciali, abbandonando il loro calore alle pareti ed al suolo dei forni. Indipendentemente da certe ragioni economiche di ordine generale, che stanno senza dubbio in favore del secondo sistema, si preferiscono tuttavia più spesso i forni della prima classe, soprattutto in quelle regioni nelle quali il costo della materia prima è di poco momento, ed in cui il litantrace è talmente grasso e bituminoso da infiammarsi colla più grande facilità, i forni della seconda classe convengono invece e sono talora indispensabili per carboni secchi, che richiedono una più alta temperatura per essere convertiti in coke.

Depurazione meccanica del litantrace. — Per ottenere un coke di buona qualità, è cosa di grande importanza l'impiegare nella sua fabbricazione un litantrace il quale sia, quanto può e può, privo di materie estranee, quali sono le schiste argillose che si incontra spesso a strati frammisti al litantrace, le parti argillose poco compatte miste col combustibile e capaci di disfarsi nell'acqua, il carbonato ed il solfato di calce e le piriti di ferro, le quali si rinvengono in grumi od in forma di strati misti alla massa del combustibile. Quantunque un eliminazione completa di tali sostanze sia affatto impossibile, se ne può tuttavia con mezzi meccanici scemare notevolmente la proporzione, sempre tanto più facile da raggiungersi, in quanto che per la fabbricazione del coke non si impiega d'ordinario, che il litantrace minuto ed il polviscolo.

Il principio su cui si fondano i procedimenti sug-

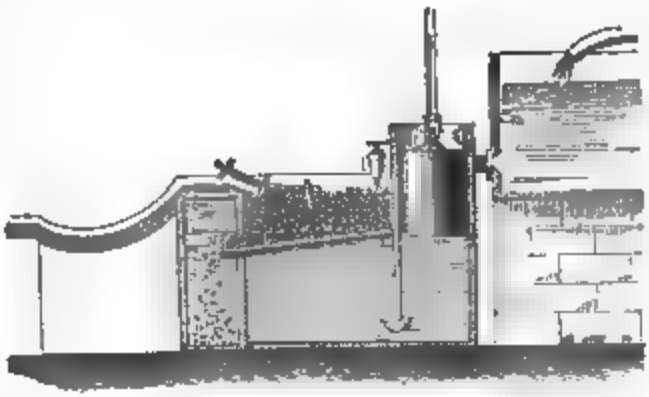
geriti e praticati per raggiungere tale scopo, consiste in una lavatura o levigazione entro l'acqua. Le materie, infatti, che abbiamo superiormente enumerate, trovandosi diluite e sospese in un menstruo la cui densità è poco presso uguale a quella del carbone, potranno facilmente essere da questo meccanicamente separate, se la densità loro è maggiore o minore di quella della materia carbonosa; le prime raggiungeranno il fondo del recipiente, mentre le più leggiere rimarranno sospese nello strato superiore del liquido. Ma perchè sia possibile tale operazione, è anzitutto necessario di farla precedere da una buona triturazione del litantrace, opera meccanica che si eseguisce per lo più col mezzo di cilindri scanellati, giranti a conveniente distanza l'uno dall'altro, ed attraverso ai quali si fa passare il litantrace, che si rompe a pezzetti, i quali, perchè la depurazione proceda quindi regolarmente, dovranno avere un diametro oscillante tra 0m,018 e 0m,020. Una triturazione più minuta, accompagnata da formazione di polviscolo, sarebbe cagione di perdita in combustibile, ed un maggior volume dei frantumi ridurrebbe di molto il vantaggio della lavatura. I frantoi che danno miglior lavoro sono quelli i cui cilindri sono indipendenti, ed obbediscono perciò a due trasmissioni distinte. La superficie dei cilindri suol essere scanellata nel verso longitudinale e nel trasversale, le sporgenze in forma di piramidi arrotondate, prodotte da cotiffatta doppia scanalatura, rompono gli schisti che trovansi in lastre sottili frammezzo al litantrace, senza indurre un maggiore e dannoso grado di divisione del combustibile, i cui frantumi assumono, per lo più, una forma cuboide. Il diametro dei cilindri è di 0m,50 nel maggior numero dei casi, la lunghezza varia, per lo più, da 0m,90 ad 1 metro; la distanza fra l'uno e l'altro cilindro è di 0m,01, e la velocità di rotazione è quasi sempre di 50 a 60 giri per minuto. Un frantoio di questa natura può facilmente ridurre a frantumi di convenienti grossezza 10 tonnellate di carbone per ogni ora.

Il litantrace in tal guisa frantumato si dee versare entro acqua che si tenga in movimento di continuata corrente, onde essendo il combustibile smosso per ogni verso, le sue parti di natura diversa vengano, in uno coll'acqua, a collocarsi in istrati successivi per ordine di densità. Diversa è la forma degli apparecchi di lavatura che l'industria impiega, e che, quantunque fondati tutti sullo stesso principio, vogliono essere però modificati sensibilmente in ordine alla natura dei materiali da trattarsi. Ci limiteremo a descrivere l'apparecchio che la figura 121 rappresenta in elevazione, e che è fra tutti il più usato.

Esso si compone di un grande serbatoio d'acqua in forma di cassa rettangolare, divisa in due compartimenti da un diaframma inclinato e formato a modo di graticola, su cui si colloca il combustibile ridotto in frantumi. La cassa è piena d'acqua e comunica con un altro compartimento, pieno d'acqua esso pure, mediante una fessura la quale è chiusa in parte dal fondo rilevato del diaframma cui sopra accennammo. Un cilindro è annesso, dalla parte opposta, al a cassa, colla quale comunica per la parte inferiore e per cui trovasi anche ripieno d'acqua; in esso si muove d'alto in basso uno stantuffo. È evidente che quando lo stantuffo discende provoca un movimento ascendente dell'acqua entro la cassa attraverso alla graticola, e per contro ne determina uno contrario o di discesa quando s'inalza.

Un altro e più grande serbatoio munito di galletto e sempre pieno d'acqua sta sopra la cassa e di continuo mantiene in essa una corrente. È chiaro che se sopra il diaframma inclinato si pone il litantrace in frantumi, e quindi si riempia di acqua la cassa e si ponga in moto lo stantuffo, ad ogni discesa di esso nel cilindro, il litantrace verrà spinto dal basso in alto sulla graticola, e quindi le sue parti più leggiere verranno alla superficie e saranno fuori trascinate dalla corrente di acqua, favorita in questa sua azione da un rastello o da altro strumento, mosso o dalla mano d'un uomo o da un meccanismo.

Figura 121.



Frattanto le parti più dense e terrose accumulate sul diaframma discenderanno sovr'esso per la loro naturale inclinazione, e, superando l'orlo rilevato del medesimo, cadranno nel compartimento della cassa cui esso sovrasta. Il litantrace uscendo dall'apparec-

chio di lavatura verrà raccolto sopra una graticola, e verrà su piano inclinato dove l'acqua se ne fluirà facilmente. Si comprende pure che la forte corrente d'acqua in cui si trova il lignitrace trascinerà seco le materie terrose più leggiere e quelle che facilmente si suddividono.

Il carbone destinato alla fabbricazione del coke deve essere, dopo tale lavatura, asciugato, sia coll'esposizione all'aria, sia col mezzo di apparecchi a ciò destinati, per quali si trasse partito, come per molte altre analoghe occorrenze, dall'impiego della forza centrifuga. A tal fine dispongonsi il lignitrace bagnato entro panieri collocati a loro volta entro un tamburo che gira rapidamente attorno ad un asse verticale. Così l'acqua abbandona in gran parte la superficie dei frantumi di lignitrace, che si estrae dai panieri quasi interamente secco.

La lavatura dei carboni può essere considerata oggidì come un complemento necessario di qualunque ben intesa coltivazione di miniere lignitrasferi, e per essa, infatti, che si è potuto trarre utile partito dal combustibile minuto che in ogni estrazione si accumula in gran copia in vicinanza dei pozzi, e che una volta costituito un inutile ed incomodo ingombro, è dessa che diede origine alle industrie della fabbricazione dei carboni artificiali o *agglomerati*, che con prezzo mediocre agguagliano, nel loro effetto, i migliori carboni di minerali che vegetali. All'Inghilterra, quantunque provvista ad esuberanza di eccellenti carboni minerali, spetta ancora il merito di aver compresa la ragione economica del trattamento e della depurazione dei minuti residui della coltivazione del lignitrace (vedi Combustibili agglomerati).

Disolforazione del coke. — Allorquando il lignitrace è scaldato al calor rosso, il bisolfuro di ferro o pirite che esso contiene subisce una parziale riduzione, ed il composto di ferro meno solforato che rimane, resta incorporato col coke, d'onde l'acido solforoso che si sprigiona quasi sempre nella combustione di quest'ultimo, insieme agli altri prodotti gassosi. Ora è incontestabile che questo solfo il quale talvolta trovasi in proporzione raggguardevole riesce di non poco danno agli apparecchi di riscaldamento nei quali il coke s'impiega, come riesce pernicioso alla qualità della ghisa, allorchè lo stesso combustibile impiegasi nel lavoro degli alti forni. E ciò spiega come la esistenza del solfo nel lignitrace e nel coke sia sempre stata causa di preoccupazione grandissima per gli uomini tecnici, e come molti spedienti siano tentati ad eseguirlo a tale scopo furono successivamente messe a profitto le reazioni che esercitano sopra il coke portato a rovente, il vapore d'acqua e l'acido cloridrico. Si suggerì quindi, per disolforare il coke, sia di spegnerlo con acq. a al momento della estrazione dal forno, sia di lanciare una corrente di vapore acqueo entro al forno ed a traverso la massa del coke. Ma sì l'uno che l'altro metodo non sciolgono il difficile quanto che a metà, ed oltre a ciò, non si mostrarono parzialmente efficaci che per coke molto porosi e leggieri. Da speciali esperienze di Scherer rilevasi inoltre che la quantità di solfo può essere ridotta col secondo dei due metodi da 0 71 a 0 28 per 100.

Ora fanno circa quindici anni, il professore Calvert di Manchester ha suggerito e fatto mettere in pratica nella produzione del ferro, ed allo scopo apposito di disolforare il combustibile, un suo procedimento consistente nell'aggiungere al coke una certa quantità del sale marino. Dalla esperienza del citato chimico risulterebbe che, adoperando negli alti forni un coke preparato nel modo anzidetto, si migliorano notevolmente le qualità della ghisa, che riesce assai meno solforata.

Composizione del coke. — La materia colla quale il coke si fabbrica, fa congetturare che risulti essenzialmente di carbonio e materie terrose, con una tenuissima proporzione di materie volatili ed una quantità talvolta assai notevole di acqua igroscopica. Le materie idrogenate volatili si trovano soprattutto nei coke delle fabbriche di gas illuminante quando la composizione del lignitrace riesce incompleta, l'esistenza dell'acqua non ci deve egualmente sorprendere, essendo il coke assai igroscopico. Su tal proposito Marsilly ebbe ad osservare che ogni qual volta l'estrazione del coke nell'atto rovente dal forno sia eseguita a dovere, l'acqua non dovrebbe essere contenuta che nella proporzione di 2 a 3 per 100, e di 5 a 6 per 100 al massimo. Quando però si pagano gli operai in ragione della quantità di coke prodotta, e quando lo si compera a peso, è del massimo interesse che si determini l'acqua igroscopica.

L'autore sudetto ha riconosciuto che il coke perfettamente secco, quando si abbandoni per qualche tempo in un'atmosfera satura di umidità, non assorbe più di 1 a 2 5 per 100 d'acqua; ma che lo stesso coke, quando lo si lasci immerso per 24 ore nell'acqua, può assorbirne fino a 54 per 100 del suo peso, acqua che perde solo in piccola parte se lo si abbandona in un'atmosfera secca e ventilata, ma che può perdere affatto se esposto ad una temperatura di + 100°. Le ceneri, come abbiamo già detto, sono nel coke più abbondanti che nel lignitrace, e la proporzione loro sarà più o meno notevole, secondo la primiera composizione del lignitrace, e secondo che questo perda più o meno del suo peso nella decomposizione operata dal calore.

Proprietà del coke. — Il coke è in pezzi irregolari più o meno rigonfiati e spugnosi, d'un colore vario dal bigio metallico al nero, è duro, e non macchia le dita, si può tuttavia facilmente rompere

e polverizzare. La sua densità è quasi pari a quella dell'acqua, ma nel suo stato naturale un metro cubo di coke non pesa, d'ordinario, che 400 o tutto al più 450 chilogr. Il buon coke vuol essere duro, pesante, alquanto sonoro e poco poroso; le ceneri non devono oltrepassare il 3 per 100, e contenere poco o punto di solfo. Quando il solfo eccede il 2 per 100, il coke più non conviene alla preparazione del ferro, cui comunicherebbe cattivissime proprietà, in tali condizioni intacca anche prontamente le griglie e le pareti metalliche dei focolari. Arde senza fumo sensibile e con poca fiamma, la sua combustione è però alquanto difficile, e richiede che lo si impieghi in apparecchi che non disperdano con troppa facilità il calore e col soccorso di una corrente d'aria. Buon conduttore del calore, si spegne facilmente quando, essendo anche in piena combustione, si estrae dal focolare e si pone su di un corpo freddo. È buon conduttore dell'elettricità, e lo s'impiega perciò voci in piccoli pezzi, vuoi nella forma di carbone di cementazione, per costituire il polo positivo di certe pile, come in quelle di Bunsen, in quelle di Leclanché, ecc.

Impiegando il coke in frantumi della grossezza di un'avellana, ed alimentando la combustione con una corrente d'aria, spinta con un mantice a mano, e regolarmente distribuita nella massa del combustibile, come nella piccola fucina di Deville, si può facilmente fondere il manganese, il ferro dolce e, operandosi con speciali avvertenze, anche il platino.

Nessuna esperienza si conosce da cui si possa dedurre il potere calorifico del coke, una tale determinazione sarebbe d'altronde senza utilità, a motivo della proporzione variabilissima di ceneri che i diversi coke lasciano come residuo della loro combustione. Ammettendosi che la potenza calorifica del coke sia uguale a quella del carbone che contiene, ne verrebbe per conseguenza che pei coke producenti una quantità di cenere compresa fra 15 e 2 per 100 la loro potenza calorifica varierebbe fra 6800 e 7900 (Peclet).

Nei lavori metallurgici è generalmente ammesso che per avere un effetto equivalente a quello di una parte di carbone di legno occorre 1 $^{1}/_{4}$ di coke in peso e circa $^{1}/_{4}$ di più in volume.

In quanto poi alla intensità calorifica, nessun combustibile può eguagliare il coke. Così, impiegato negli alti forni dà risultati che non si possono ottenere col carbone del legno, e v'inalza la temperatura di 10 gradi pirometrici oltre a quella che si può ottenere dalla combustione del carbone vegetale. Il coke deve tal sua proprietà al suo grande peso specifico, e secondo il Peclet, al suo potere irradiante. Comparando il potere calorifico del coke con quello del fittantrace, si osserva che nella carbonizzazione di quest'ultimo non si perde che il quinto od il quarto, e raramente il terzo del suo calore totale, mentre che nella carbonizzazione del legno tal perdita è quasi sempre uguale alla metà.

Se fosse possibile l'avere un coke quasi puro, si potrebbe ottenere in un forno a vento tal temperatura che nessun crogiuolo potrebbe sostenere senza fondersi o quanto meno rammollirsi e deformarsi. Sfortunatamente avvi sempre nel coke del commercio buon numero di materiali estranei, che, oltre al recar ingombro nei forni, tendono a corroderne i crogiuoli e le pareti. L'argilla e le piriti sono per lo più le sostanze estranee che scemano la bontà del coke, l'argilla, pel suo agglomerarsi in masse scariacee, frapponendo ostacoli alla libera circolazione dei gas; le piriti che tendono per esse ad accrescere il quantitativo delle ceneri col loro elemento fisso, il ferro, e che viziano d'altra parte i prodotti gassosi della combustione col loro elemento volatile, il solfo.

COLATURA (*farm.*). — Filtrazione incompleta delle sostanze liquide, che si fa allorquando importa solo di separarne le parti indisciolte più grossolane. Si usa in ispecie nella preparazione dei sughi chiarificati, delle tinture e degli sciroppi. Adoperasi a tal uopo od una stamigna di tela o di flanella, attaccata, in modo da formare grembo, ad un telaio quadrangolare per mezzo di punte metalliche che si spingono dal basso all'alto (fig. 122), ovvero con certe bisacce di tela cotone a spina o, meglio, di

Figura 122.

flanella, che per avere la forma d'una manica, chiama si fonda, hanno il nome di *maniche d'Ippocrate*.

COLCHICEINA, $C^{17}H^{19}AzO^{6}$ (*chim. gen.*). — Si ottiene dalla colchicina, acidulandone la soluzione acquosa con acido cloridrico o solforico, concentrando il liquido, sopra bagno di sabbia, fino a secco, aggiungendo acqua, ringiando con alcole la materia gialla che l'acqua aveva separata. Nel tempo stesso si produce una sostanza resinosa, solubile nell'alcole e nell'etere, e che si colora in rosso coll'ammoniaca e l'acido nitrico. Oberlin fu d'avviso che già si trovi formata nei semi del colchico, ma Hübler è di opinione opposta, egli la reputa un prodotto della colchicina per opera degli acidi e delle basi.

La colchicina cristallizza in laminette od in aghi portanti e scoloriti. Lievemente solubile nell'acqua fredda, meglio assai nella bollente, con prontezza nell'alcole, nell'etere e nelle spirite di legno. Si fonde a 155° e si sublima a 300°. Si colora in giallo chiaro sciogliendosi nell'acido nitrico concentrato, senza colore nel solforico, cloridrico ed acetico. È insolubile negli alcali, si combina colla barita, è colorata di verde dall'ossido di ferro. La soluzione alcoolica non è precipitata dai sali di piombo, nè dai cloruri platinico e mercurico, nè dal nitrato d'argento, nè dalla tintura di galla.

Stando all'Hubler, si comporta come un acido debole, e si discioglie in un carbonato alcalino, sviluppando l'acido carbonico. Le soluzioni alcaline precipitano in bianco tutte le soluzioni dei metalli che danno sali neutri, in verde quella di sesquiossido di ferro, in rosso quella di cobalto, in *verde giallo-grigio* il solfato di rame. Il precipitato rameico si arma a poco a poco e diventa cristallino, contiene la colchicina e l'ossido metallico a pari equivalenti. Tutte le combinazioni a cui dà origine sono solubili nell'alcole.

Essa pura, è somigliante alla colchicina, possiede sopra bianca.

COLCHICINA (*chim. pur.*) — Principio contenuto in tutte le parti del colchico (*colchicum autumnale*) e probabilmente in altre specie di colchico. Fu scoperto da Pelletier e Caventou, i quali la considerarono alcaloide della veratrina, dacchè se somiglia per molti lati, quantunque si dimostri meno acre e non produca sulle membrane delle fosse nasali un amore tanto violento quanto fa la veratrina. Parecchie altre chimici la presero in esame, ma non vennero a risultati troppo concordanti, tanto per determinarne le proprietà quanto per istabilirne la formola con dati analitici, tanto che può dirsi che ne ignoriamo la vera natura. In tali condizioni di cose, crediamo opportuno di riferire in breve delle ricerche che furono fatte relativamente ad essa.

Hesse e Geiger, che furono primi a ripigliarne lo studio dopo gli scopritori Pelletier e Caventou, la prepararono nel modo seguente: ammaccarono i semi del colchico, li macerarono in alcole con acido solforico, ne trattarono colla calce l'estratto, filtrarono il liquido e lo estrassero con acido solforico, e scacciarono l'alcole per distillazione. Decomposero col carbonato di potassa il liquido acquoso concentrato, seccarono il precipitato raccoltone e lo sciolsero nell'alcole assoluto, che scolorirono poi col carbone animale, filtrarono, evaporarono a blando calore, e purificarono il prodotto, replicando le soluzioni nell'alcole e gli scoloramenti col carbone animale.

Hübschmann ottenne copia maggiore dell'alcaloide estraendo i semi con 3 ½ parti di alcole di 90 cent., distillando la tintura alcoolica, precipitando con carbonato di potassa il residuo della distillazione, estraendo nell'etere il precipitato nero, e finalmente trattando con acido solforico per separare una materia resinosa, e riprecipitando col carbonato di potassa.

Aschoff fece bollire con acqua i semi sminuzzati e neutralizzò con acqua di calce la decozione, filtrò dopo essere bollito e concentrò ad estratto, estrasse quasi con alcole, eseguendo col trattamento alcoolico finchè il liquido a sequestrare sapore amaro. Distillò a ricuperare l'alcole, sciolse il residuo nell'acqua e precipitò con acido tannico. Lavò e comprimette il precipitato, lo disciolse nell'alcole, lo digerì a 30° con quantità sufficiente di idrato barrico preparato di recente, filtrò e evaporò, ripreso con alcole assoluto il residuo secco, e così ebbe, a suo dire, la colchicina pura.

Pelletier sciolse i semi sminuzzati digerendoli in una mescolanza di 4 p. di etere ed 1 p. di alcole, evaporò a secco, disciolse il residuo nell'acqua, e purificò col carbone animale.

Riepilogo le caratteri e proprietà della colchicina, ecco ciò che veniamo raccogliendo dai varii autori. Stando a Geiger ed Hesse, cristallizza in prismi od in aghi incolori, ma quando la soluzione è soverchiamente concentrata si dispone in istrati di apparenza resinosa dalla soluzione eterea od alcoolica. Evaporata spontaneamente rimane coll'aspetto di una vernice trasparente. Possiede reazione alcalina lieve, ed è solubile nell'acqua, meglio nell'alcole, peggio nell'etere. Non ha odore, possiede sapore acre, amarissimo, è inalterabile all'aria e fusibile a blando calore. Colora di rosso di mattone cupo la soluzione di iodio, precipita in giallo il bicloruro di platino ed in fiocchi bianchicci l'infusione di noce di galla; questo precipitato si scioglie nell'alcole, nell'acido acetico e nei carbonati alcalini. È colorata in azzurro ed in violaceo dall'acido nitrico concentrato, colore che indi passa al verde-olivo ed al giallo. È colorata di giallo bruno dall'acido solforico, in che differisce dalla veratrina, la quale nel detto acido pigia una tinta violacea. Neutralizza gli acidi, con quali forma dei sali cristallizzabili e solubili nell'acqua e nell'alcole. Gli alcali la precipitano dalle soluzioni di sali neutri, purchè sufficientemente concentrate.

Altri chimici affermano di non averla mai ottenuta che in istato di una polvere gialla. Bley, Aschoff ed Hübschmann accertano che è di reazione neutra. Carta alla solubilità, Hübschmann trovò che a 22° c. si scioglie in meno di 2 p. di acqua, ed in 18 p. di etere del peso specifico di 0,74. Il cloroformio la discioglie pure agevolmente, e la separa per la maggior parte dalla soluzione acquosa allorchè si dibattono i due liquidi insieme.

Scaldandola a temperatura crescente, si fonde e

poi si scompone con infiammazione, stando a Bley, sarebbe volatile a 112°.

L'acido fosforico o l'acido cloridrico ne colorano di giallo la soluzione diluta, l'acido cromico, di verde. L'acqua di cloro la intorbida, aggiungendo ammoniaca se ne ha coloramento rosso-violaceo. Circa al suo portamento cogli acidi e colle basi, si raccoglie quanto segue. Aschoff avrebbe osservato che la potassa caustica la converte in una massa resinosa scura, solubile nell'acqua e nell'alcole, che la barite e la calce la si combinano, e che i carbonati alcalini non reagiscono con essa. Stando a Bley, mescolando la soluzione col carbonato di soda e evaporando, se ne avrebbe una massa non cristallina, non contenente acido carbonico (*).

Geiger ne descrisse i sali, come neutri perfettamente, di sapore amarissimo, acre e tra di essi il solfato, facile a cristallizzare ed inalterabile all'aria. La soluzione acquosa reagirebbe coll'iodio e colla tintura di galla, come fa quando è libera. Bley ed Aschoff non riuscirono mai a conseguirne cristallizzati i sali, i quali, oltre a ciò, sarebbero di reazione acida, e solubili nell'acqua e nell'alcole, fatta eccezione del tannato.

Oberlin non potè avere cristallizzata la colchicina, preparandola col processo di Hesse e Geiger, per non avere, il prodotto ottenuto da questi due chimici mostrato una necessaria di più materie, da cui ritrasse una sostanza neutra e cristallizzabile, cui diede nome di *colchicina* (*vedi*), e Ludwig posteriormente confermò le conclusioni dell'Oberlin.

Più tardi, Hübler, avendone ripreso lo studio, ne modificò il processo di estrazione, ne descrisse di nuovo le proprietà e ne determinò la composizione atomica.

Hübler prese i semi del colchico, senza amarne carli, dacchè si possono separare regolarmente ne intieri, e li trattò a caldo con alcole di 90 cent. diluì il liquido alcoolico con venti volumi di acqua, la quale ne separò una materia oleosa, vi aggiunse acetato basico di piombo per separarne le materie colorate, e solfato di soda per precipitare il piombo eccedente, ed in ultimo del tannino, che rende la colchicina in tannato insolubile. Il tannino dev'essere privo di clorofilla e di altre materie eterogenee, e si versa a poco a poco, tenendo a parte le ultime precipitazioni perchè meno pure delle prime.

Il tannato di colchicina, solubilissimo nell'alcole, è anche un po solubile nell'acqua, per cui si purifica per ispremitura. Si macina in mortaio con litargirio lavato e bagnato, adoperandolo in eccesso, si fa seccare al bagno maria, sempre agitando. Ad accertarsi che tutto il tannino passò nell'ossido di piombo, se ne piglia un poco, si tratta con alcole e si assaggia il liquido con sesquicloruro di ferro, che non deve intorbidirlo in azzurro. Nel caso che si abbia il coloramento, si ristempera il precipitato nell'acqua, e si secca in bagno maria. In ultimo si riprende con alcole bollente che scioglie la colchicina, che si fa poi seccare nel vuoto, sull'acido solforico. Replicando le dette operazioni, si riesce ad averla pura.

Ha l'aspetto di una vernice riducibile in polvere gialla, dell'odore del fieno, specialmente quando si bagna con acqua calda, e di sapore amarissimo. Si scioglie nell'acqua e nell'alcole senza produrvi del torbido. Non agisce sulle carte reattive, in soluzione precipita in giallo col tricloruro d'oro, in bianco col bicloruro di mercurio. È poco solubile nell'etere. Gli alcali e gli acidi minerali la colorano di giallo. Quando se ne fa cadere qualche granello di polverizzata nell'acido solforico concentrato e che si agita, ciascun granello si circonda di verde, il quale passa, a poco a poco, al giallo, se si aggiunge acido nitrico, si circonda pure di una zona azzurra che passa, agitando, al viola, al bruno e in ultimo al giallo, se poscia si aggiunge ammoniaca, appare un bel colore rosso vivace, permanente, che ingialisce cogli acidi, e ritorna cogli alcali alla tinta precedente.

Scaldandola a 140° si aggruma come fa una resina, poi si fonde e imbrunisce, senza altra modificazione. Arde di fiamma fuliginosa e lascia un residuo di carbone. Colla potassa svolge ammoniaca.

La soluzione acquosa, lasciata a se stessa, dopo qualche tempo diviene torbida, forse perchè la colchicina si decompone in resina e colchicina. Posta su carta di tornasole arrossata, ne fa ricomparire l'azzurro, ma ciò non succede che quando la carta sia stata bastevolmente arrossata, e ne bagnata di acqua, essendo la colchicina un alcaloide debolissimo.

Dunque dalle esposte osservazioni, non che da quella dell'Oberlin, la colchicina non dovrebbe essere annoverata tra gli alcaloidi, non si combinerebbe cogli acidi, e quando pure che formasse con taluno di essi un composto cristallizzato, questo non conterrebbe realmente che gli elementi della colchicina.

Hübler analizzandola, ne dedusse la formula $C^{44}H^{19}AzO^{6}$, onde non differirebbe dall'atropina che per H^{6} in più e O^{2} in meno, e sarebbe isomera colla colchicina di Oberlin.

Ulteriori indagini posteriormente all'Hübler, nuove indagini sulla colchicina, e confermò quanto avevano asserito questi e l'Oberlin, che nello sdoppiarsi la resina e colchicina non produce contemporaneamente una materia zuccherosa, e però non si deve considerare come un glucoside.

Circa alle sue proprietà caratteristiche raccogliemmo quanto segue.

Ha per qualità più chiaramente distintiva il modo onde si comporta rispetto agli acidi deboli ed agli alcali, in quanto che produce un coloramento giallo

coi medesimi, e il suo tingersi, dapprima in violaceo, indi in azzurro, allorché è secca, per mezzo degli agenti di ossidazione.

La colorazione cogli agenti di ossidazione, che passa gradatamente al giallo, appare vivacissima quando si macina coll'acido solforico e vi si aggiunge immediatamente una traccia di acido nitrico o di un nitrato alcalino. Valendosi per ossidante (insieme all'acido solforico) del perossido di piombo, si riesce al medesimo effetto, adoperandovi il cromato di potassa ed il percloruro di ferro il colorimento è verde.

La colchicina può essere precipitata dal iodomercurato di potassa (uno dei reattivi per la scoperta degli alcaloidi, vedi vol. II, pag. 701) quand'anche si trovi in soluzione acquosa diluitissima, che non ne contenga altro ad $^1/_{10000}$.

L'acido fosfomolibdico (altro reattivo per gli alcaloidi, vedi vol. I, pag. 456) la manifesta in una soluzione di 20,770 di acqua, il tannino in una soluzione di 4156 di acqua.

Maisch riuscì a combinare la colchicina cogli acidi, ed i sali ottenuti erano solubili nell'acqua e facili a decomporsi e col tempo o riducendoli a secco, con formazione di colchicina.

Per opera delle basi succede l'egual cosa, per cui quando si prepara è necessario di evitare l'azione sì degli acidi che degli alcali.

La colchicina è sommamente velenosa. Ne basta $^1/_{10}$ di grano (circa 3 milligr.) per uccidere un gatto in dodici ore. Circa al modo di scoprirla in caso di avvelenamento, vedi COLCHICO (*chim. tox.*).

COLCHICO (*chim. gen.*). — È il *colchicum autumnale*. Tutta la pianta contiene un principio attivo speciale, la colchicina, per cui si usa come medicamento. Ne fu analizzata taluna delle parti. Reithner vi trovò nei fiori: tannato di colchicina, zucchero, pectina, gomma, materia grassa, materia cerosa, resina. I fiori stessi, privati delle antere e seccati, forniscono 4,05 per 100 di cenere, le antere, seccate a parte, ne forniscono 4,15 per 100, da quelle e da queste ebbe di componenti:

	Ceneri dei fiori senza antere	Ceneri delle antere
Potassa	37,4	40,0
Soda	8,5	6,1
Calce	4,3	2,8
Magnesia	3,0	6,5
Allumina	0,3	tracce
Ossido di ferro	0,5	0,2
Silice	7,7	0,8
Acido carbonico CO^2	23,3	22,5
Acido solforico SO^3	3,7	6,2
Acido fosforico Ph^2O^5	10,6	14,4
Cloro	1,5	0,5
	99,8	99,8

Bley trovò nei semi raccolti in luglio e maturi:

Colchicina	0,2
Glucosa	5,0
Olio fisso	6,0

oltre ad una materia resinosa, una materia estrattiva, cellulosa e tracce di acido veratrico e di acido gallico.

Stando al medesimo, i bulbi freschi contengono 0,2 per 100 di colchicina, 0,3 di zucchero, 0,5 di materia colorante, 29,0 di amido, insieme con acido gallico, materia estrattiva, acido tannico, ecc. Colman vi riscontrò 21 per 100 di amido. Anzi l'amido può essere estratto dai bulbi, lavandolo con acqua, e dopo prolungati lavacri riesce puro e perfettamente insipido.

COLCHICO (*farm.*). — Pianta che è comune nei prati e luoghi e pascoli d'Europa, con bulbi ovoidi, grossi come una castagna, coperti di una tunica nera, che loro si toglie quando si raccolgono. Così spogli hanno colore grigio, ma nell'interno sono bianchi e di tessitura uniforme e serrata. Manda fiori violacei, che appariscono nel settembre, assai prima del suo foglie, dacchè non compaiono che nell'inverno dopo la caduta dei fiori. Di frutto, formati di una capsula triangolare, contenente moltissimi semi piccoli, globosi, di colore bruno-rossigno e di consistenza cornea.

Il colchico trasse il nome dalla Colchide, paese della Grecia, celebre nei tempi antichi per la preparazione dei veleni.

Si usano in medicina i bulbi, i semi ed i fiori, in novembre si raccolgono i bulbi, i secondi quando sono maturi; i terzi nel settembre. Si riconosce che i bulbi sono maturi, pigliandone uno, tagliandolo a fette, bagnandone una fetta coll'acido nitrico e indi stillandovi una gocciola di tintura alcoolica di guaiaco: deve apparire un colore azzurro. A tal prova non tutti i farmacologhi prestano fede, dacchè anche le patate crude producono un effetto somigliante.

Circa alla raccolta dei bulbi nel novembre dissentono gli autori inglesi, i quali preferiscono di farla dal giugno al luglio, perchè in allora sarebbero più ricchi di principio attivo: Stollze trovò che nell'autunno non ne contengono che il 2 per 100, mentre nel marzo ne hanno fino al 6 per 100.

Spremendo i bulbi se ne ritrae un succo lattoso, acre, drastico e di odore particolare, qualora si disseccki, perde in gran parte le sue proprietà. Stark, Wunt ed altri consigliano di usarli freschi.

I semi sono più acri ancora, ed i pratici li reputano più efficaci dei bulbi. I fiori diedero pure buoni effetti, anzi si vuole che debbano andare innanzi ai semi ed ai bulbi, perchè, adoperandoli freschi, sono d'azione più costante. Le foglie del colchico, cibate dagli animali, riescono velenose, ciò dimostra che

devono pure contenere del principio attivo della pianta.

Si usò il colchico come drastico, diuretico, antigottoso ed antireumatico; è anzi il migliore specifico che si conosca contro la gotta ed i reumi articolari.

Fréré lo considera per le affezioni gottose non meno portentoso che il solfato di chinina contro le intermittenti, e lo prescrisse in dosi alte, cioè di 3 a 4 grammi di tintura del bulbo, di 3 in 3 ore, in una tazza di infusa aromatica. Se poi lo stomaco non potesse sopportarlo, si dovrebbe dare in forma di clistere, ad in dose doppia, poichè, a di lui avviso, non guarisce se non qualora eccita copiose evacuazioni, od almeno sudori ed urine abbondanti. Avverte inoltre che, mentre non manca mai di effetto sulla gotta fissa nelle articolazioni, trova resistenza dalla gotta erratica.

Non si è ancora determinato di ben certa circa alla preparazione più conveniente per la sua amministrazione. Chi preferisce il vino di colchico, ed esulto coi bulbi, chi la tintura alcoolica, chi la tintura coi semi, chi l'estratto del succo dei fiori, conseguito nel vuoto e sciolto in veicolo appropriato, applicandolo in frizione sulle parti addolorate; chi in polvere, chi in pillole, chi in saccarure, ecc. Amministrandolo fa d'uopo non dimenticare giammai che è un veleno potente.

Fra i preparati col colchico, diremo del vino, della tintura e del saccarure, come dei più usitati.

Vino antigottoso di colchico.

Bulbi di colchico	p.	30
Foglie di frassino	»	30
Vino di Malaga	»	300

Si fa macerare per otto giorni, si passa per istamigna e gli si aggiungono 8 p. di tintura di aconito ed altrettanto di tintura di digitale. Si prende in una tazza di tè, mattina e sera, a piccole cucchiaie per ogni volta.

Macerando per 10 giorni 30 p. di semi di colchico in 300 p. di vino di Malaga, si ha il *vino di semi di colchico*.

Tintura di colchico.

Bulbi freschi	gr.	125
Alcole di 90° c.	»	250

Si fa macerare per 15 giorni e si filtra. Dose da 8 a 10 goccie in una tisana appropriata. Può spingersi la quantità fino ad 8 grammi.

Con 100 p. di semi di colchico polverizzati e 1000 p. di alcole a 60° cent., macerando per un mese e filtrando, si ha la *tintura di semi di colchico*.

Saccarure di colchico.

Sugo fresco dei fiori	p.	100
Zucchero	»	500

Si concentra a secco nel vuoto. Si dà in dose di 4 grammi per giorno, divisi in 12 cartoline, da prendere una per ogni ora.

COLCHICO (*chim. tox.*) — I preparati di colchico, somministrati in alte dose, tornano venefici, ed i trattati di tossicologia annoverano più casi e di gravissimi pericoli e di effetti letali per avere ingerito quantità notevoli del vino e della tintura, fatti coi bulbi e coi semi. Da 45 a 60 gr. di vino di colchico basterono a togliere la vita, e vi bastarono pure dosi somiglianti di tintura.

Per iscoprire la prova del veleno, fa d'uopo cercare la colchicina nei visceri, nelle sostanze vomitate, o nei residui del preparato ingoiato. Si svapora la materia a blanda temperatura, e si tratta con alcole contenente alcune goccie di acido cloridrico. Si svapora la soluzione alcoolica fino a consistenza di sciroppo, operando in bagnomaria, si tratta il residuo con acqua e si filtra. Si concentra la soluzione acquosa e si mescola con magnesia caustica, e si ripiglia con etere o cloroformio, in ciascuno dei quali la colchicina si discioglie.

Otto fornisce i seguenti particolari pel riconoscimento della colchicina: se in capsulina di porcellana si versano sull'alcaloide alcune goccioli di acido nitrico concentrato, della densità cioè di 1,38 ad 1,40, s'ingenera un colore viola speciale, che non è bello, e passa agitando al rosso bruno. Per le tenui quantità giova di far cadere l'acido dall'orlo della capsulina sulla materia senza agitare.

Se l'acido è concentratissimo (monoidrato) la colorazione è di un bel viola, in allora inducendo una goccioli di acido solforico concentrato a scendere dall'orlo della capsulina sulla materia colorata, si vede formarsi un nero violaceo ben deciso, che scompare dopo qualche tempo. Diluendo con acqua la soluzione viola prodotta coll'acido nitrico concentrato, il colore passa al giallo chiaro; aggiungendo un alcali caustico volge al giallo vivo ed al rosso arancione. Questa reazione, nota l'Otto, è caratteristica per la colchicina.

Ne l'articolo COLCHICINA (*chim. gen.*) furono riferite altre reazioni speciali che le si riferiscono ed a cui rimandiamo il lettore.

COLCOTAR (*chim. tecn.*). — Detto anche *rosso d'Inghilterra*. È il residuo della distillazione secca del solfato di ferro nella fabbrica dell'acido solforico fumante o di Nordhausen. È una polvere di colore rosso bruno, priva di splendore, e che si macina finamente sul porfido per ridurla a quel grado di tenuità che si richiede, solendosi usarla per la pulitura dei metalli. Consta di sesquiossido di ferro anidro, cioè senza acqua combinata.

Quando si calcinano in crogiuolo 100 parti di solfato di ferro e 42 p. di sale marino, svolgesi dell'acido cloridrico, si continua la calcinazione finchè

si vedono uscire i fumi dell'acido, si toglie dal fuoco, si lascia raffreddare e poi si lascia con acqua bollente per estrarne il solfato di soda formatosi. Il calcestar resta coll'aspetto di una materia, in pagliuole brillanti, di colore grigio di acciaio rosaceo, e che, indi pulverizzato, fornisce una polvere eccellente per polimenti.

Quando si vuole dal rame di qualità più fine si procede nel modo seguente: si prende del solfato di ferro, si fa bollire con acido nitrico allora di ridurlo in solfato di peroxido, indi si precipita con una soluzione di carbonato di soda. Il precipitato è un solfato di peroxido di ferro, molto bianco, che si lava con accortezza affine di togliergli l'alcali aderente, indi si secca, si pulverizza, e poi si scalda al rovente in crusolo posto di arenaria, finchè passi al rosso bruno cupo.

Il calcestar, a rame d'Inghilterra, giova per pulire l'oro, l'argento e l'acciaio. Quello che si adopera coll'oro dev'essere stato calcinato debolmente acciò conservi una certa morbidezza, quello per l'acciaio deve invece essere stato calcinato a fuoco gagliardo, dacchè non durebbe affatto qualora non avesse la maggiore durezza possibile. Questa può la calcinazione far protratta innanzi, più possendo di durezza e meglio pulisce i metalli, ed ha colore più cupo che volge al violaceo.

COLD-CREAM (*form.*). — Specie di pomata addolcente, simile alla pomata detta di cera fredda, che si prepara con olio di mandorle dolci, gr. 215; spermaceti, gr. 40, cera bianca, gr. 30; acqua di rose, gr. 60, essenza di rose, goccie 6; tintura di balsamo, gr. 15. Si liquefanno a bagno maria la cera e lo spermaceti, nell'olio e metà dell'acqua di rose, si versa in mortaio caldo e si remene di continuo finchè la materia sia raffreddata a metà, si aggiungono l'altr'acqua, l'essenza e la tintura, e si continua ad agitare vivamente fino ad incorporazione perfetta.

COLD-CREAM (*prof.*). — Specie di pomata dolce, unguentosa, che ammorbidisce la pelle, e la quale consta essenzialmente di un grasso intimo di olio, acqua aromatica, cera, spermaceti e qualche essenza, a cui anche si può unire emulsione di mandorle dolci, od il succo di qualche frutto. Daremo ad esempio la ricetta per preparare il *cold-cream* alla rosa. Prendasi:

Olio di mandorle	grammi	500
Acqua di rose	»	500
Cera bianca	»	28
Spermaceti	»	28
Essenza di rose	centigr.	60

Si fondono la cera e lo spermaceti a bagno maria, in catino di porcellana, a loro si aggiunge l'olio, tenendo sempre nel bagno finchè ogni cosa sia liquefatta. Così fatta, vi si versa l'acqua con non spesso di burretta di latta, da cui esce in sottili rampolli, come da un innaffiatoio, e si agita di continuo per incorporarla uniformemente e completamente.

COLESTERENE (*chim. pur.*). — Sotto questo nome riuniremo cinque idrocarburi, i quali, vista la composizione e formazione loro, stanno alla colesterina (alcole colesterico) come l'etilene sta all'alcole etilico. Questi idrocarburi hanno la composizione $C^{26}H^{52}$ e si formano nell'azione degli acidi solforico e fosforico sulla colesterina (Zwenger).

Ad una miscolanza di quattro parti d'acido solforico con una parte (meno volume) d'acqua si aggiunge della colesterina a 60-70° e poi vi si fa gocciolare dell'altro acido fino che la massa è divenuta molle e di color rosso scuro, gli idrocarburi si lavano quindi coll'acqua e finalmente si fa bollire coll'etere, finchè che questo si colori e sciolga ancora qualche cosa. Sciogliansi il β e γ colesterene ed una piccola quantità di α colesterene, mentre che la maggior parte di quest'ultima rimane nel residuo. La soluzione eterea viene mescolata coll'alcole, il quale precipita i colesterenti, che in tal modo si separano dalla colesterina non alterata rimanente in soluzione. Il precipitato giallo resinoso si scioglie nuovamente in poco etere, ove rimane un residuo di α colesterene. Nell'evaporazione lenta della soluzione eterea si depositano prima dei cristalli di β colesterene e poi la γ colesterene in forma di masse resinose.

α *Colesterene* (o *colesterilene di Zwenger*). — Sostanza terrosa giallastra, che si deposita come polvere cristallina dalla soluzione nell'essenza di trementina. Senza odore nè sapore; si colora in giallo col riscaldamento, fonde verso 240°, vi si decompone in parte, il rimanente raffreddandosi si rappiglia in massa vetrosa gialla. È insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcole, più nell'etere e nella trementina. Quest'ultima soluzione, secondo Hoppe, è attualmente inattiva. Gonfia nell'acido nitrico e pare trasformarsi in acido colesterica. Forma nell'acido solforico una resina bruna, dalla quale l'acqua separa la sostanza quasi inalterata. La soluzione di questa resina nell'eccesso di acido solforico è di color bruno per trasparenza e di color verde scuro per riflessione.

β *Colesterene* (β *colesterilene Zw.*). — Essa si forma soltanto in piccola quantità e si presenta in forme di aghi lucenti, che fondono verso 255° in un liquido incolore, il quale si rapprende in cristallo col raffreddamento. Se si scalda troppo, allora di tutto un idrocarburo e il residuo giallo non cristallizza più. Si scioglie poco nell'etere, più negli olii grassi e volatili, la soluzione è destrogira. La soluzione nell'acido solforico si comporta come quella dell'α colesterene.

γ *Colesterene* (γ *colesterilene* Zw.) — Resina gialla o polvere giallastra, si purifica colla estrazione coll'etere e la precipitazione coll'alcole, fonde a 127° e si raggrinza in massa vetrosa. Poco solubile nell'alcole, più nell'etere e nelle essenze, la soluzione è destrogira. Nella distillazione secca si forma un idrocarburo liquido di odore aromatico.

Zwenger non riuscì a trasformare l'uno di questi idrocarburi nell'altro.

Questa medesima chimica ottenne due altre modificazioni nell'azione dell'acido fosforico sulla colesterina. Una parte di *colesterina* si fa bollire con 6 a 8 parti di acido fosforico concentrato fino alla fusione di quest'ultimo. Coll'aggiunta di acqua si ottiene una resina biancastra, la quale trattata col l'alcole bollente si separa in una parte solubile (δ *colesterene*) ed una parte insolubile (ε *colesterene*).

δ *Colesterene* (α *colesterene* Zw.) — La sostanza greggia ricristallizzata dall'alcole assoluto si presenta in prismi rombici incolori trasparenti, rhombodonti, spesse volte di più di un centimetro di lunghezza. Senza odore nè sapore. Fonde a 68° in un liquido incolore, il quale al raffreddamento cristallizza lentamente. Distilla a temperatura più elevata senza subire alterazione notevole. Si scioglie poco nell'alcole freddo, più a caldo, facilmente nell'etere e negli olii grassi e volatili. Brucia con fiamma fuligginosa, si ossida coll'acido nitrico, l'acido solforico lo colora in giallo. Il cloro l'attacca sprigionando dell'acido cloridrico.

ε *Colesterene* (β *colesterene* Zw.) — Per purificare la sostanza greggia la si fa cristallizzare dall'etere bollente e si levano poi i cristalli coll'alcole bollente. Piccoli aghi setacei incolori, i quali fondono verso 176° e cristallizzano al raffreddamento. Distilla in parte senza alterazione. Appena solubile nell'alcole bollente, poco nell'etere, ma facilmente negli olii grassi e volatili.

COLESTERICO ACIDO, $C^{26}H^{44}O^{4}$ (*cholesterinsäure*) — Ottenuto da Redenbacher (1846) coll'azione dell'acido nitrico sulla colesterina e coll'acido colodico, Schlosser l'ottenne anche coll'acido colico, e Gundelach e Strecker coll'acido succolico. Il metodo originale di preparazione della colesterina era il seguente: Si riscalda la colesterina coll'acido nitrico in un apparato a riflusso tanto che si osserva una reazione. Quindi si aggiunge dell'acqua, si distilla per allontanare gli acidi volatili, ed si rendono si aggiunge nuovamente dell'acqua. Si separa allora una sostanza resinosa, si filtra e si evapora il filtrato, il quale abbandona l'acido colesterico.

Per prepararlo dall'acido colodinico, si tratta quest'ultimo coll'acido nitrico, il quale poi si elimina colla distillazione. Rimane un residuo in parte cristallino (acido colodinico) ed un liquido acido giallo, contenente dell'acido succinico, colesterico, nitrico ed una sostanza resinosa. Il liquido viene filtrato, al filtrato si aggiunge dell'acqua, si filtra nuovamente per eliminare un poco di resina e si evapora, la quale operazione si ripete più volte fino che non si separa più materia resinosa. Finalmente si satura il liquido col ammoniaca, si aggiunge un eccesso di nitrato d'argento e si porta all'ebollizione. Formasi un precipitato di succinato d'argento, mentrecchè il colesterato d'argento rimane sciolto nel liquido bollente e cristallizza col raffreddamento. I sali d'argento si sospendono nell'acqua, si tratta col idrogeno solforato e si evapora per la soluzione acquosa, la quale abbandona l'acido colesterico in forma d'una sostanza gommosa.

Per compiere l'azione dell'acido nitrico sull'acido colico (metodo di Schlosser) si vogliono 5 a 6 giorni. Se non si sviluppano più vapori rossi si evapora sul bagno-maria. Rimane una massa gommosa, la quale ricchiude ancora dell'acido colico non trasformato. Si scioglie più volte nell'acqua, si filtra e si evapora fino a che il residuo si scioglie in poca acqua senza lasciare sostanza insolubile.

Gundelach e Strecker riscaldano l'acido succolico coll'acido nitrico fumante ed aggiungono dell'acqua, quando non si sviluppano più dei vapori rossi. Il liquido filtrato e concentrato viene saturato coll'ammoniaca, evaporato poi fino quasi a secchezza e trattato coll'alcole. Poco a poco si separa dell'esalitato ammonico. Tal quale si filtra, per precipitare il filtrato col cloruro di calcio, che produce un precipitato bruno gelatinoso di colesterato di calce. Per purificare questo sale, esso si scioglie più volte nell'acqua e si precipita coll'alcole. Il sale purificato si decompone in soluzione acquosa col nitrato d'argento, e finalmente si decompone il colesterato d'argento coll'idrogeno solforato.

L'acido colesterico è una sostanza gialla viscosa, di sapore acido ed amaro, si scioglie facilmente nell'acqua ed attira l'umidità dell'aria, anche nell'alcole esso è facilmente solubile. Brucia con fiamma fuligginosa e luminosa. Nella distillazione secca si formano delle sostanze volatili non ancora esaminate, mentrecchè si separa del carbonio.

I *colesterati alcalini e terrosi* sono facilmente solubili nell'acqua e non cristallizzano, essi danno dei precipitati poco solubili con sali dei metalli pesanti.

Il *colesterato calcico*, $C^{26}H^{42}CaO^{4}$, a 100° è poco solubile nell'alcole, il sale si precipita dalla soluzione acquosa, se essa si porta all'ebollizione. La soluzione acquosa si altera a poco a poco a contatto dell'aria. Dopo due mesi gli acidi si precipitano dei fiocchi bruni.

Il *colesterato argentico*, $C^{26}H^{42}Ag^{2}O^{4}$, a 100° si scioglie nell'acqua bollente e cristallizza al raffred-

dimento, particolarmente se la soluzione rischiude un poco di nitrato ammonico, il quale aumenta la solubilità.

COLESTERILINA (chim. pur.) *Vedi* COLESTERINE.

COLESTERINA e COLESTERILINA. ($C^{36}H^{44}O$) (chim. pur.) — Essa fu scoperta nel 1775 da Conradi nei calcoli biliari, e prima nominata da Chevreul. Un tempo assai tempo non si considerava come costituente caratteristico della bile, ma poco a poco essa fu trovata anche in molte altre parti dell'organismo animale. Soltanto nel 1862 essa fu scoperta da Berthelot anche nell'organismo vegetale. Tanto nell'organismo animale quanto in quello vegetale la colesterina si trova ordinariamente associata alle materie grasse, sia in istato oleoso, sia in cristalli più o meno ben formati.

Nel corpo animale la colesterina si trova nei calcoli biliari, nella bile, nel sangue (all'incirca 0,1 per 100), nel cervello e nel sistema nervoso, nelle uova, nel tuorlo dell'uovo (0,42 per 100) e nelle uova di alcuni pesci, nel cadavere, nell'olio di fegato di merluzzo, nel pus, negli essudati idropici, nel corpo luteum della vacca, nei contenuti delle miscelle negli carcinomi, nel guano ed in molti altri prodotti normali e patologici. Marcet non la potè trovare negli escrementi degli erbivori, nè in quelli del bue *constrictor*, ma la trovò in quelli del coccodrillo.

Nel regno vegetale Berthelot la scoprì nei piselli, nei fagiuoli, nelle mandorle, nelle piante guasti, in molti altri semi e negli olii che se ne ricavano, olio di mandorle dolci, di oliva ed altri. Varii autori la trovarono nelle materie grasse del frumento, dell'orzo, del grano turco, nell'orzo tostato. Secondo Lindemeyer i semi maturi ne rischiudono una quantità maggiore, per es., i piselli non maturi dissecati 0,025 per 100, i piselli maturi dissecati 0,055 per 100, il grano turco 0,1 per 100 (Hoppe).

Il modo più convenente per la preparazione della colesterina è quello dei calcoli biliari, i quali spesso volte sono interamente composti da questa sostanza. Si sciolgono i calcoli nell'etere, il quale ordinariamente scioglie anche un poco di materia colorante. La colesterina grezza che rimane nell'evaporazione della soluzione eterea, viene ricristallizzata prima dall'alcole contenente un poco di potassa e poi dall'alcole puro. Lavata dall'etere serve pure la benzina per l'estrazione dei calcoli.

La preparazione della colesterina dalle sostanze animali e vegetali è un'operazione molto complicata. In presenza di sostanze albuminoidi queste devono prima coagularsi col calore, poi vi si mette un eccesso di alcole mescolato del quarto del suo volume di etere, si lascia in contatto durante ventiquattro ore e quindi si estrae a caldo, meglio mediante uno dei soliti apparecchi d'estrazione. È inutile dire che le sostanze sottoposte a questa operazione devono essere polverizzate e asciutte dove quanto possibile. Si distilla la soluzione filtrata, ed il residuo si fa bollire con una soluzione alcoolica di potassa, la quale saponifica le materie grasse, si evapora poi, si aggiunge dell'acqua, la quale scioglie i saponi e la glicerina e tiene la colesterina in sospensione. Si agita la soluzione acquosa coll'etere, il quale scioglie la colesterina e l'abbandona all'evaporazione ordinariamente colorata in giallo, essa si purifica mediante più cristallizzazioni dall'alcole. Questo metodo può mettersi in opera quando si tratta di provare la presenza della colesterina ed anche per determinarla quantitativamente.

Per estrarre le materie grasse si può anche far bollire il primo estratto alcoolico col baryte finamente polverizzato. Si formano dei sali di piombo poco solubili, e l'alcole filtrato a caldo rischiude la colesterina. Si tratta con un poco d'idrogeno solforato, si filtra a caldo, si evapora e si cristallizza più volte dall'alcole.

La colesterina cristallizza dalla soluzione alcoolica, o eterea, in lamette sottili bianche, dallo splendore della madreperla ed appartenenti al sistema monoclinico. Questi cristalli rischiudono dell'acqua di cristallizzazione, e sono composti secondo la formola $C^{36}H^{44}O + H^2O$. L'acqua se ne va a 100° e già alla temperatura ordinaria sopra l'acido solforico, massime nel vuoto. La colesterina sondra cristallizza dalla benzina e dal cloroformio in aghi setacei, che fondono a 137° facendo nascere un olio incoloro, il quale al raffreddamento si raggrippa nuovamente in massa cristallina risplendente. Può essere sublimata ed anche distillata, specialmente in una corrente di acido carbonico, ha la densità 1,067 in istato cristallizzato e 1,03 allo stato liquido.

La colesterina è insolubile nell'acqua, si scioglie facilmente nell'alcole metilico, nell'etere, nella benzina, negli olii grassi, nel petrolio, nel cloroformio ed in molti altri liquidi. Una parte si scioglie in 5,66 parti di cloroformio a 90°, in 16,5 parti di alcole assoluto a 15°, in 4,9 a 36°, ed in ogni proporzione all'ebollizione, si scioglie parzialmente nell'alcole acquoso a freddo, l'alcole della densità di 0,84 ne scioglie $^1/_{10}$, l'alcole di 0,816 fino a $^1/_{14}$ del peso all'ebollizione, si sciolgono per 12,1 parti d'etere a 0°, ne occorrono 8,1 parti a 15°, e 2,2 parti all'ebollizione.

Si scioglie poi in molti acidi organici, così negli acidi della serie grassa, nell'acido caprinico e caprilico già a freddo, nel valerianico butirrico ed acetico a caldo, per raffreddamento si depongono dei cristalli. Una certa importanza fisiologica ha forse la sua solubilità negli acidi della bile, l'acido taurico, l'acido glicolico e l'acido cumbico acquoso la sciolgono appena.

Dalla soluzione nell'acido acetico glaciale bollente

si depongono degli aghi lunghi che fondono a 100° e perdono 12,7 a 13,7 per 100 di acido acetico corrispondente ad un composto $C^{26}H^{44}O.C^{4}H^{4}O^{2}$. I cristalli messi nell'alcole diventano opachi, si sciolgono, ma fra poco si depositano dei cristalli di colesterina.

La colesterina è una sostanza levogira, secondo Hoppe la facoltà rotatoria specifica è $-34°$, la dispersione specifica per le angole linee di Fraunhofer è, secondo Lindenmeyer, la seguente:

B	C	D	E	b	F	G
30°,63	32°,54	31°,0	39°,9	41°,9	48°,55	62°,37

Lindenmeyer si serve del potere rotatorio della colesterina per determinarne la quantità in alcuni olii (olio di mandorle dolci, olio di fegato di merluzzo) e per distinguere questi olii da altri non levogiri, come p. e. gli olii di papavero, di ulivo, di ricino, ecc.

Se si distilla la colesterina rapidamente allora una parte passa inalterata, un altra parte si trasforma in colesterene $C^{26}H^{44}$ ed in altri idrocarburi oleosi, una distillazione lenta dà maggiore quantità di questi idrocarburi. Il vapore di colesterina fatto passare attraverso un tubo riscaldato a rosso, si decompone in gas delle paludi, gas olefiante ed in sostanze catramose (Hesse). Differenti modificazioni di colesterine si formano anche coll'azione degli acidi solforico e fosforico leggermente riscaldati (Zwenger).

Se si riscalda nel cloro secco fino alla fusione, ingialbisce e sviluppa del gas cloridrico, se si fa agire il cloro lentamente sulla colesterina raffreddata, allora si forma un prodotto di sostituzione $C^{26}H^{43}Cl^{3}O$, una sostanza cristallina bianca, poco solubile nell'alcole, molto nell'etere, rammollisce già verso 40°. Col pentacloruro di fosforo si forma del cloruro di colesterile $C^{26}H^{43}Cl$.

L'azione diretta del bromo conduce pure a prodotti di sostituzione tra cui una sostanza di punto di fusione basso, e somigliante alla stearina, che richiede, secondo Lebert, 36 per 100 di bromo la formola $C^{26}H^{43}BrO$ ne richiederebbe 38,1 per 100. Meldenhauer e Wirbesous ottennero un composto d'addizione $C^{26}H^{43}OBr^{4}$ facendo gocciolare il bromo in una soluzione di colesterina nel solfuro di carbonio, fino a che il colore del bromo non sparisce più. La sostanza cristallizzata da una miscelanza di etere e di alcole forma degli aghi piccoli, solubili nell'etere, poco nell'alcole, insolubili nell'acqua. Coll'idrogeno nascente si elimina il bromo senza addizione d'idrogeno. Gli stessi chimici hanno osservato che l'addizione d'idrogeno mediante l'amalgama di sodio non riesce neppure nella colesterina pura.

L'acido nitrico prettamente concentrato agisce a dolce calore sulla colesterina e la trasforma in una resina bruna, la quale poi si scioglie, l'azione continua in maniera dell'acido nitrico ed altri acidi volatili, ed il residuo contiene dell'acido colesterico ed una sostanza resinosa (Redtenbacher).

La potassa anche bollente non agisce sulla colesterina, nella fusione colla calce potassata si sviluppa dell'idrogeno a 250° ed il residuo rimanente una sostanza grossa non cristallina ed insolubile nell'alcole (Gerhardt).

Secondo le ricerche di Berthelot, la colesterina deve considerarsi come un alcole monovalente, avuto riguardo alla sola formola greggia, essa sarebbe omologa coll'alcole cinnamico

Alcole cinnamico	$C^{18}H^{10}O$
Colesterina	$C^{26}H^{44}O$

corrispondente alla formula generale $C_nH^{2n-8}O$. Berthelot ricavando la funzione alcoolica della colesterina con una serie di eteri composti, formati coll'azione diretta degli acidi sotto eliminazione d'acqua.

Gli eteri colesterici sono corpi solidi, cristallini, più fusibili della colesterina, di reazione neutra. Essi si decompongono ad alta temperatura facendo nascere dell'acole libero delle sostanze volatili e di odore aromatico. Trattati colla calce a 100° essi si decompongono nello spazio di 8 a 10 giorni in colesterina ed in un sale calcico. L'acido solforico li colora in giallo rancio. Sono poco solubili anche nell'alcole bollente.

Cloruro di colesterile, $C^{26}H^{43}Cl$. — Fu ottenuto da Berthelot in stato impuro coll'azione dell'acido cloridrico fumante a 100° in tubo chiuso. Planer lo preparò col pentacloruro di fosforo, il quale dà una massa bruna cristallina, la quale si purifica prima tra doppie di carta asciugante poi si fa bollire coll'acqua, si asciuga e si fa cristallizzare dall'etere. Agli incolori i quali fondono verso 100°, la massa fusa è verdognola per trasparenza e violetta nella luce riflessa. La potassa bollente non vi agisce. Poco solubile nell'alcole ma facilmente nell'etere.

Butirrato di colesterile $C^{26}H^{43}(C^{4}H^{7}O)O = C^{30}H^{50}O^{2}$. — Si forma coll'azione dell'acido butirrico durante 8 a 10 ore in tubo chiuso a 200°. Al prodotto della reazione si aggiunge una soluzione concentrata di carbonato potassico e si agita poi coll'etere. La soluzione eterea viene filtrata, scolorata mediante carbone animale ed evaporata. Rimane l'etere colesterico, mescolato di colesterina. Quest'ultima si estrae col alcole bollente, e la parte insolubile cristallizza dall'etere.

Massa cristallina incolora, facilmente fusibile; la massa fusa si solidifica lentamente. Gli alcali caustici lo saponificano senza difficoltà.

Acetato di colesterile, $C^{26}H^{43}(C^{4}H^{3}O)O = C^{28}H^{46}O^{2}$. — Se una mescolanza di molecole eguali di colesterina e di acido acetico glaciale si riscalda a 100° durante 60 ore, allora la terza parte si trasforma in acetato (Berthelot e Péan de

St Gilles. Si prepara e si purifica come il butirrato e si comporta come questo: è però solubile nell'alcole bollente, e non può perciò essere interamente separata dalla colesterina mescolatavi.

Benzoato di colesterile, $C^{26}H^{43}(C^{7}H^{5}O)O$ — $= C^{34}H^{48}O^{2}$. — Ottenuto coll'acido benzoico a 200° e purificato come il butirrato. Cristallizzato dall'etere, il composto forma delle scagliette risplendenti, le quali fondono tra 125 e 130°. Piccole quantità riscaldate con precauzione si volatilizzano senza decomposizione.

Stearato di colesterile, $C^{26}H^{43}(C^{18}H^{35}O)O$ = $C^{44}H^{82}O^{2}$. — Aghi setacei che fondono verso 85°, la sostanza fusa si rapprende al raffreddamento in una massa bianca non cristallina. Si decompone nella distillazione. Solubile nell'etere, non nell'alcole.

Colesterinato di soda, $C^{26}H^{43}NaO$. — Ad una soluzione satura di colesterina sciolta nel petrolio se gli vi aggiungono due parti di soda caustica, si comprime di cristalli bianchi, mentrechè si sviluppa dell'idrogeno. In tempo di tempo si agita e si filtra se le cristalli non nuotano più, si spremono tra carta bibula e poi sopra l'acido solforico nel vuoto. La soluzione concentrata nel petrolio e nel cloroformio bollente depone degli aghi fini per raffreddamento, fonde a 150° e si decompone a 190°. Si decompone pure coll'acqua e più facilmente coll'alcole acquoso (Lindemeyer).

Reazioni della colesterina. — Si colora in rosso coll'acido solforico concentrato a freddo (Zwenger). Secondo Moleschott, l'acido solforico allungato della metà in volume d'acqua dà a freddo una colorazione rosastra. L'acido con $^{1}/_{3}$ volume d'acqua colora in violetto, e con $^{1}/_{4}$ volume in azzurro. Riscaldandola coll'acido allungato di $^{1}/_{4}$ acqua dà un colore rosso cheremesino. Se secondo Mechel e Virchow, si tratta la colesterina col acido solforico poco allungato, aggiungendovi una soluzione d'iodio, allora si osserva un colore rosso, il quale passa al violetto ed azzurro. Per questo saggio non si deve adoperare l'iodio in sostanza, e la soluzione deve essere molto allungata, conviene adoperare la soluzione acquosa.

Se si evapora la colesterina con una goccia di acido nitrico concentrato, allora rimane una macchia gialla, la quale bagnata d'ammoniaca passa a rosso scuro (Schiff). Il rosso così ottenuto ha piuttosto la tinta del solforo d'antimonio e differisce perciò dal rosso che nasce nella reazione analoga dell'acido urico.

C'è poi l'altra differenza che la macchia rossa prodotta colla colesterina, bagnata colla potassa, non passa al violetto, come succede colla murexide.

Parecchie mescolanze ossidanti, p. e. l'acido cloridrico o solforico mescolati col bicromato potassico, con percloruri d'oro, di platino o di ferro, convertono la colesterina in un corpo di bellissimo colore violetto ed azzurro se essi si scalda con reagenti. Il reattivo più conveniente è una mescolanza di acido solforico e cloridrico con tre volumi di una soluzione non troppo allungata di percloruro di ferro. Per eseguire la reazione si schiacciano una traccia della sostanza con una goccia del reagente mediante la punta di una bacchetta di vetro e poi si scalda con una certa precauzione. Si mostra dapprima un color rosso violaceo il quale diviene di più in più azzurro. Questa reazione è molto caratteristica per la colesterina (Schiff).

Benchè la colesterina sia una sostanza molto diffusa nell'organismo, non si sa nulla sul suo modo di formazione e sulla sua funzione fisiologica. Becquerel e Rodier, nelle loro ricerche del sangue, non la trovarono dimostrata in nessuno stato fisiologico e patologico. Essi credono aver trovato che la sua quantità aumenta nella vecchiaia, poi in quasi tutte le malattie acute dopo che si dichiara la febbre, particolarmente nelle infiammazioni e nell'ulcera. Secondo Denche, la sostanza estratta da Virchow dal midollo delle ossa e da un chiamata mielina non sarebbe altro che una mescolanza di differenti corpi grassi ed albuminoidi colla colesterina e questa stessa vi si trova forse in stato di combinazione chimica. Sembrerebbe che i così detti corpuscoli amilacei, egualmente descritti da Virchow, entrino pure in questa serie di corpi albumino-colesterici. Si sa che Virchow deduce la loro natura amilacea dalla reazione azzurra col iodio e l'acido solforico, reazione che è pure della colesterina, che quei corpuscoli non danno la croce nella loro polarizzata, che essi con acqua bollente possono trasformarsi in glucosio e rendersi fermentescibili, e fino mente che essi, secondo Schmidt, contengono verso 1 per 100 d'azoto. Una osservazione fatta nel 1860 dallo scrittore di questo articolo parla pertanto in favore dell'opinione testè emessa. Un pezzo di una midolla spinale ricca di questi corpuscoli la può volta estratto coll'alcole e coll'etere, poi lavato coll'acqua ed esposto alla macerazione per eliminare una parte delle materie albuminoidi. Dopo alcune settimane il pezzo si ritrovò nello stato di putrefazione non ancora molto avanzata. I corpuscoli erano trasformati in una sostanza mucilaginosa, rassomigliante al fregolo di rana, e non diedero più la reazione violetta coll'iodio e l'acido solforico.

Il residuo dell'estratto alcoolico, trattato coll'etere, dava una quantità notevole di colesterina, la quale deve essere dovuta alla decomposizione di una sostanza organica durante la putrefazione.

Visto che i corpuscoli avevano perduto la proprietà di colorarsi coll'iodio e l'acido solforico, e che si ritrovò un nuovo corpo di quella reazione nella colesterina, crediamo annunziarlo che essa abbia fatto parte dei corpuscoli, vale a dire che questi ultimi siano un composto formato da colesterina e da

una materia albuminoide o grassa, forse con eliminazione di acqua. La funzione alcoolica della colesterina fa travvedere tali composti, e merita di essere notato, che gli eteri colesterici di Berthelot danno pure la reazione coll'iodio e l'acido solforico, benchè più difficilmente che la colesterina pura. Si rammenta qui un fatto, conosciuto agli anatomici, cioè che le preparazioni di midolla e di cervello, organi che per lo più contengono i corpuscoli, lavate più volte coll'alcole e poi conservate nelle soluzioni, si coprono dopo qualche tempo di cristalli di colesterina, che la stessa sostanza si trova sciolta nell'alcole e ch'essa fa parte della pellicola risplendente che comunemente si forma alla superficie, e del sedimento che si trova al fondo del vaso. Si sarà forse tentato di spiegare l'aumento della colesterina supponendo che l'alcole a poco a poco penetri in istrati sempre più interni delle preparazioni, e così estragga sempre nuove quantità di colesterina inaccessibili alle prime lavature. Ma si noti che la formazione di sempre nuove quantità può essere osservata in preparazioni di cervello, che sono per l'insegnamento frastagliate in istrati sottili, e ove di tempo in tempo si cambia l'alcole.

COLESTERONE (*chim. gen.*). *Vedi* COLESTERENE.

COLICO ACIDO ED ALTRI ACIDI BILIARI (*chim. gen.*) — Gli essenziali costituenti della bile sono alcuni sali alcalini e certe materie coloranti di speciale natura; la composizione chimica e la natura delle quali sostanze è differente secondo i diversi animali, come diversa ne è la proporzione quantitativa.

Da pag. 156 a pag. 168 del terzo volume trovasi il trattato generale de la bile in quanto concerne la chimica fisiologica: cosicchè ora non resta che completare la storia chimica propriamente detta dei singoli componenti della bile dei diversi animali; evitando, per quanto ci sarà possibile, di ripetere quanto in quel luogo è già stato detto.

La *bile d'uomo* contiene da 10,2 a 17,7 per 100 di materie solide.

Mescolanza di taurocolato e di glicocolati con predominanza dei primi.

Acido glicocolico, $C^{26}H^{43}AzO^{6} + H^{2}O = \underbrace{C^{24}H^{40}O^{5}}_{\text{acido colalico}} + \underbrace{C^{2}H^{5}AzO^{2}}_{\text{glicocolla.}}$

Acido taurocolico, $C^{26}H^{45}AzSO^{7} + H^{2}O = \underbrace{C^{24}H^{40}O^{5}}_{\text{acido colalico}} + \underbrace{C^{2}H^{7}AzSO^{3}}_{\text{taurina.}}$

La *bile di bove* contiene da 10 a 13 per 100 di materie solide — Tauroglicolato alcalino con poco glicocolato.

La *bile di cane*. — Tauroglicolato alcalino solamente.

La *bile di porco* contiene da 10 a 11,8 per 100 di materie solide.

Mescolanza di toglicolato e di taurocolato alcalino con predominanza del primo.

Acido toglicocolico, $C^{27}H^{43}AzO^{5} + H^{2}O = \underbrace{C^{25}H^{40}O^{4}}_{\text{acido iocolalico}} + \underbrace{C^{2}H^{5}AzO^{2}}_{\text{glicocolla.}}$

Acido taurocolico, $C^{27}H^{45}AzO^{6}S + H^{2}O = \underbrace{C^{25}H^{40}O^{4}}_{\text{acido iocolalico}} + \underbrace{C^{2}H^{7}AzSO^{3}}_{\text{taurina.}}$

La *bile d'oca* contiene 21,1 a 22,4 di materia solida (*taurochenocolato alcalino*)

Acido chenotaurocolico, $C^{29}H^{45}AzSO^{6} + H^{2}O = \underbrace{C^{27}H^{44}O^{4}}_{\text{ac. chenocolalico}} + \underbrace{C^{2}H^{7}AzSO^{3}}_{\text{taurina.}}$

Acido chenoglicocolico (?).

La *bile di pesce* contiene tauroglicolato alcalino con poco glicocolato.

Acido glicocolico, $C^{26}H^{43}AzO^{6}$. — Questo acido venne scoperto da L. Gmelin e descritto (1824) sotto la specifica designazione di *acido colico*, allo stato di sale sodico forma la parte essenziale della bile di bue e degli erbivori in generale, mentre nella bile dei carnivori e degli onnivori, come l'uomo, poco o punto se ne trova. Kemp, Theyer e Schlosser, Berzelius e molti altri chimici ancora hanno studiato questo acido biliare, ma la composizione e le chimiche metamorfosi di tale sostanza furono maestrevolmente studiate da Strecker.

Preparazione. — Si concentra la bile recente di bue fino a che sia ridotta al quarto del suo volume; al residuo sciropposo si unisce molto carbone animale, la mescolanza si secca a 100° ed ancor calda s'introduce in recipiente, ove si pone sollecitamente

dell'alcole assoluto, si fa digerire per qualche tempo, poi si decanta il liquido, e quando è ben freddo si agita, si filtra, ed aggiungendo al liquido limpido una grande quantità d'etere, si forma un precipitato che ha aspetto di polvere cristallina se è privo di acqua, è amorfo e resinoso se il liquido conteneva un po d'acqua, ma anche in questo caso in pochi giorni si trasforma in quelli ammassi di aghi setacei aggruppati in ammassi sferici, che si disse bile cristallizzata (vedi nel vol. III, a pag. 157). Il sale cristallizzato (5 parti) si trasforma per mezzo dell'acetato neutro di piombo (1 parte) in glicocolato di piombo, e poi in acido glicocolico cristallizzato col acido solfidrico nel modo indicato di già a pagina 158 e l'acqua madre si riserba alla preparazione dell'acido taurocolico.

Maggior prodotto si ottiene trattando la bile cristallizzata con acido solforico: a tal effetto, si lava con etere quel prodotto cristallino, si scioglie ancora impregnato d'etere in poca acqua, e vi si aggiunge dell'acido solforico al mezzo, in modo che il liquido divenga caliginoso, ed abbandonato a sè depone sottili aghi setacei, che si raccolgono sopra un filtro, si spremono tra la carta, si lavano con acqua, si disciolgono nell'alcole, e per evaporazione spontanea si ottengono cristalli aghiformi incolori.

L'acido glicocolico (la cui esistenza di molti autori) preparato con i due metodi ora descritti è sempre accompagnato da una certa quantità di acido paracolico (isomero dell'acido glicocolico, e che perciò dovrebbe chiamarsi acido paraglicocolico), ma se ne priva assai facilmente trattando con acqua bollente i suoi cristalli già lavati con acqua fredda. L'acido paracolico non sciogliendosi nell'acqua bollente, resta indietro cristallizzato in tavole esagonali o in pagliette perlacee, mentre la soluzione acquosa filtrata somministra per il raffreddamento l'acido glicocolico puro, cristallizzato.

Proprietà. — I cristalli dell'acido glicocolico sono lunghi e fini aghi bianchi, che per la disseccazione (a 100°) si contraggono molto. 1000 parti di acqua fredda non sciolgono che 3,3 di questo acido, invece 1000 g. di acqua bollente ne sciolgono 8,3, l'etere non ne scioglie che una traccia. L'alcole invece moltissimo, e da questo veicolo può essere dall'acqua separato. Esso ha sapore un po' dolciastro ed amaro, e reazione acida. La sua soluzione acquosa è intorbidata dall'acetato basico di piombo, ma non dall'acetato neutro dello stesso metallo, nè dal sublimato corrosivo.

L'acido glicocolico è destrogiro: il potere rotatorio della sua soluzione alcolica è uguale a 20° per la luce gialla (linea D), e 27,2 per la luce rossa: il potere rotatorio molecolare di questo prodotto (allora, è — 134,85, ma riportandolo all'acido colalico = $C^{24}H^{40}O^{6}$, che è il solo gruppo attualmente attivo della molecola, senza dedurvelo dalla formola

$$= \alpha D \frac{m}{100} \text{ è } = 33^{\circ},0$$

La soluzione di ammoniaca, come quelle di potassa, di soda e di baryte, scioglie facilmente l'acido glicocolico, dal liquido degli acidi si precipita una materia resinosa, che poi cristallizza, se esposta a contatto dell'etere.

Allorquando si tratta l'acido glicocolico con acqua di baryte, o con una lessiva di potassa bollente, si sdoppia in acido colalico e glicocolla: metamorfosi che esso subisce anche per l'azione degli acidi solforico e cloridrico, adoperati in soluzione acquosa allungata e bollente.

$$\underbrace{C^{26}H^{43}AzO^{6}}_{\text{ac. glicocolico}} + HO = \underbrace{C^{24}H^{40}O^{6}}_{\text{ac. colalico}} + \underbrace{C^{2}H^{5}AzO^{4}}_{\text{glicocolla}}$$

L'acido acetico discioglie l'acido glicocolico senza alterarlo, e per evaporazione lo lascia cristallizzato. L'acido solforico e l'acido cloridrico concentrati lo disciolgono alla temperatura ordinaria, ma si riprecipita coll'aggiunta dell'acqua. Trattandolo per un certo tempo con acido cloridrico bollente, si trasforma prima in acido colaidico $C^{24}H^{38}O^{5}$ (Demarçay) e poi in dyslisina $C^{24}H^{36}O^{4}$, corpo insolubile nell'alcole freddo e solubile nell'etere bollente, ma nell'un caso e nell'altro si separa anche della glicocolla.

La soluzione dell'acido glicocolico nell'acido solforico scaldata fino all'ebollizione e intorbida, e somministra delle goccioletta oleose, che poi divengono solide, di acido colaidico:

$$\underbrace{C^{26}H^{43}AzO^{6}}_{\text{ac. glicocolico}} = \underbrace{C^{24}H^{38}AzO^{5}}_{\text{ac. colaidico}} + HO$$

L'acido glicocolico anche allo stato salino presenta le caratteristiche reazioni di Pettenkoffer (vedasi nel vol. III, pag. 157), di Frerichs e Staedeler.

Glicolati, $(C^{26}H^{43}AzO^{6},M)$. — Da questa formola si rileva che l'acido glicocolico è monobasico. I glicocolati sono insolubili nell'alcole, e la loro soluzione presenta sapore dolce ed amarognolo nello stesso tempo. Le più parte sono amorfi, ma possono divenire cristallini a contatto dell'etere.

Glicocolato di potassio. — Le sue specifiche proprietà non sono descritte: solamente si dice che somiglia molto al corrispondente sale sodico.

Glicocolato di sodio, $C^{26}H^{43}AzO^{6},Na$. — Questo sale è il principale costituente della bile di bove, e costituisce la parte maggiore della *bile cristallizzata*. Berzelius lo chiamò *bilina*, poi fu detto colato sodico, ed infine glicocolato. Si ottiene pure disciogliendo l'acido glicocolico nel carbonato di soda, ed evaporando a secchezza, oppure agitando una soluzione alcolica dell'acido stesso con carbonato sodico

cilorito, evaporando, disciogliendo il residuo nell'alcole assoluto ed aggiungendo dell'etere o poc'acqua. Non tanto il sale si separa sotto la forma di aghetti incolori, microscopici, o riuniti a mo di stella. Esso è molto solubile nell'acqua; ma 1000 parti d'alcole non ne sciogliono che 39 p. a 15°. Evaporando le sue soluzioni si formano delle croste ondulate ed amorfe che rimangono aderenti alle pareti della capsula, e dalla soluzione alcoolica può aversi ben cristallizzato facendolo evaporare lentamente entro un fiaschettino. Il glicocolato sodico è sale fusibile, ad una certa temperatura brucia con fiamma fuligginosa, lasciando poca cenere contenente del carbonato alcalino.

Glicocolato d'ammonio. — Si forma facendo passare del gas ammoniaco secco in una soluzione di acido glicocolico nell'alcole assoluto, fino a che non cominciò a formarsi precipitato. Lasciato a sè il liquido, adagio adagio il sale cristallizza, ed al solito l'aggiunta dell'etere accelera la formazione dei cristalli. Questo sale, che è caratteristico nell'acqua, perde molta ammoniaca all'aria e nel vuoto.

Glicocolato d'argento. — Il nitrato d'argento fa precipitare questo sale dai glicocolati alcalini, sotto la forma di precipitato bianco gelatinoso che coll'aggiunta dell'etere diviene cristallino, e che coll'ebollizione si discioglie, parzialmente o del tutto, secondo la diluzione del liquido, e per lento raffreddamento si separa sotto la forma di aghetti, ed è dalla luce colorato di nero.

Glicocolato di barite, $(C^{4}H^{10}AzO^{4})^{2},Ba$. — Si discioglie l'acido glicocolico nell'acqua di barite, si tagliò il di più della base per mezzo di una corrente d'acido carbonico, si scalda poi il liquido fino all'ebollizione, si filtra e si evapora. Il sale così ottenuto si presenta come una massa bianca amorfa, dotata di sapore dolce amarognolo.

I *glicocolati di calce e di magnesia* sono solubili nell'acqua, quello di *stronzio* è pure solubile, tanto che la soluzione acquosa dei glicocolati alcalini non precipita coi sali di stronzio.

Il *glicocolato di ferro al massimo* è fioccoso e di color giallo; e se sciogliesi assai bene nell'alcole, il *glicocolato di rame* è un precipitato bianco azzurrognolo.

Il *glicocolato di piombo* precipita in fiocchi bianchi trattando l'acetato di piombo con un glicocolato alcalino: una parte del sale rimane disciolta nel liquido, e può essere anche interamente disciolta per mezzo dell'acido acetico. Invece il sottoacetato piombico precipita interamente il glicocolato alcalino: ma il precipitato si scioglie tanto nell'alcole quanto in un eccesso di sottoacetato di piombo.

Acido colanico, $C^{4}H^{4}AzO^{3}$ (Strecker, 1848). — Questo prodotto può considerarsi come l'omologo inferiore dell'acido ipocolico, e differisce dall'acido glicocolico per gli elementi di una molecola di acqua che contiene di meno. Avanti dicemmo come si produce per l'azione degli acidi concentrati sull'acido glicocolico, ed ora aggiungeremo solamente, che per prepararlo si scalda la soluzione dell'acido glicocolico stesso nell'acido solforico o cloridrico concentrato, si raccolgono le gocciolette oleose che si separano, e che col raffreddamento diventano solide e resinose, si trattano con acqua di barite, si scompone il sale baritico insolubile con acido cloridrico, e l'acido colanico fattosi libero si fa cristallizzare per mezzo dell'alcole.

L'acido colanico puro forma cristalli sghembi incolori.

Sembra che l'acido colanico possa perdere gli elementi di una molecola di acqua e convertirsi nel prodotto $C^{4}H^{3}AzO^{2}$, giacchè per l'azione dell'acido cloridrico bollente sull'acido glicocolico Strecker ottenne, a seconda della durata dell'ebollizione, ora acido colanico, ora un corpo che conteneva $H^{2}O$ di meno.

I *colanati alcalini* sono tutti solubili: quello di sodio $(C^{4}H^{4}AzO^{3})Na$ è cristallizzato e si ottiene colla saturazione dell'acido per mezzo del carbonato corrispondente, del resto si procede come nella preparazione del glicocolato sodico.

I *colanati alcalini terrosi* sono corpi poco solubili od insolubili affatto.

Acido taurocolico (*acido colico o solfocolico*), $C^{54}H^{45}AzO\ S$ (Strecker, 1848). — La bile di bove contiene piccole quantità di questo acido solo stato di sale alcalino. La bile dei pesci d'acqua dolce, di alcuni uccelli, dei carnivori e dell'uomo ne contengono molto insieme ad acido glicocolico, ma la bile di cane si compone unicamente di taurocolato sodico.

Preparazione. — L'acqua madre da cui si è deposto il glicocolato di piombo (vedi a pag. 725 la preparazione dell'acido glicocolico) si filtra, vi si aggiunge un poco di acetato basico di piombo, si filtra di nuovo, e si ripete la precipitazione col sottoacetato e la filtrazione fino a che il precipitato non è affatto bianco. Giunti a questo punto si precipita completamente il liquido con un eccesso di sottoacetato piombico con aggiunta anche un po d'ammoniaca, il precipitato si scioglie nell'alcole e può volta si riprecipita con acqua, si scompone poi con acido solfidrico, si filtra e si evapora nel vuoto (Hensz). Si ottiene per tal modo una massa rigonfiata, che si può ridurre in polvere di color bianco.

Dalla bile di cane se ne può ricavare maggior quantità che da quella di bove. Si fa, a questo effetto, un estratto alcolico della bile canina, si scolora con carbone animale e si evapora fino a secco. Il residuo si riprende con un po d'alcole assoluto, si

filtra di nuovo, il liquido filtrato si agita con molto etere, ed in breve tempo si ha il taurocolato alcalino ben cristallizzato. Il quale sciolto nell'acqua si precipita con acetato di piombo un po ammoniacale, si lava il precipitato (1) con alcole assoluto bollente fino a completo scoloramento, si filtra il liquido caldo e vi si fa gorgogliare una corrente d'acido solfidrico fino a che non ne è saturo. Il liquido separato dal precipitato nero si riduce a piccolo volume, ed in seguito si aggiunge di molto etere, lo sciroppo si raffredda a poco a poco e si ammassano di cristalli (Parke, 1866).

L'acido taurocolico puro forma cristalli aghiformi setosi, i quali a contatto dell'aria rapidamente si ossidano in una massa amorfa trasparente; è molto solubile nell'alcole, ed poco nell'etere. Essa ha reazione acida molto manifesta, ed il suo potere rotatorio specifico è $= -25^{\circ}$ (α_j) a secondo (Parke).

L'acido taurocolico secco può sopportare senza alterarsi anche temperature superiori a 100°, ma a contatto dell'acqua si idroppa a poco a poco in acido colalico e taurina, a segno tale che evaporando la sua soluzione acquosa essa in parte almeno si scompone. Lo stesso idroppamento è reso più sollecito dagli alcali e dagli acidi, non che dagli agenti della putrefazione. Verosimilmente avviene anche nel tubo gastroenterico, e qualche volta nel circolo sanguigno, in ispecie nei casi d'ictericia, giacchè nell'orina e nel sangue degli icterici non si ritrova punto acido taurocolico, ma soltanto acido glicocolico e colalico.

$$C^{52}H^{45}AzO^{7}S + H^{2}O = C^{24}H^{40}O^{5} + C^{28}H^{5}AzO^{5}S$$

acido taurocolico — taurina — acido colalico

I taurocolati alcalini sono molto solubili nell'alcole e nell'acqua, ma non si sciolgono nell'etere; a contatto dell'etere cristallizzano, non reagiscono sulla carta probatoria, posseggono sapore dapprima ben dolce ed infine amarognolo. Precipitano la reazione di Pettenkofer, non sono precipitati dagli acidi, ma per l'azione del calore ed in presenza degli acidi stessi lasciano separare acido colalico e taurina; essi non sono precipitati nè dai sali alcalino-terrosi, nè dall'acetato neutro di piombo; ma nelle loro soluzioni l'acetato basico di piombo induce la formazione di fiocchi bianchi, che a poco a poco si agglomerano in una massa glutinosa, col calore i fiocchi possono disciogliersi e deporsi nuovamente nel raffreddamento. L'acetato di rame ammoniacale precipita la soluzione dei taurocolati alcalini dando luogo a fiocchi azzurrognoli, il nitrato d'argento, al pari dell'acetato neutro di rame, non precipita quei sali, ma una parte dell'argento si riduce al calore dell'ebollizione. Il *taurocolato di potassio* cristallizza nella lisi dei pesci d'acqua salata, il *taurocolato sodico*, che somiglia al glicocolato corrispondente e che si ottiene nel modo sopra indicato, si rinviene invece nella bile dei pesci d'acqua dolce. Il potere rotatorio di questo sale sciolto nell'alcole per la luce gialla è $= +24^{\circ},5$, in soluzione acquosa è $21^{\circ},5$. Il *sale di barite* si ottiene cristallizzato saturando l'acido taurocolico con acqua di barite, evaporando la soluzione a bagno maria, riprendendo il residuo con alcole, ed aggiungendo un poco di etere. Il *sale di rame* è meno solubile nell'acqua che nell'alcole.

Acido colalico, $C^{24}H^{40}O^{5}$ — Demarçay (1838) scoprì questo acido, che proviene dallo idroppamento degli acidi glicocolico e taurocolico, e lo designò dapprima col nome di acido colico; poi venne sottoposto a nuovi studi da Theyer e Schlossar, che furono completati in seguito specialmente da Strecker. Nella bile umana pare che non si trovi, ma per l'alterazione di quella secrezione se ne può formare anche nel canale digestivo e trovarsene nel sangue e nell'orina.

Preparazione — Si prepara facendo agire al calore dell'ebollizione le basi alcaline, oppure alcalino-terrose con una soluzione di un glicocolato, aggiungendo tanto sostanza basica da non precipitare il glicocolato disciolto. Ma è più convenente adoperare la bile purificata o cristallizzata, che deve farsi bollire per dodici o quattordici ore con acqua di barite, mantenendo costante il volume del liquido acquoso. Terminata l'ebollizione, il liquido si saturerà con acido cloridrico, il precipitato che si forma si lava e si raccoglie sulla sola cantura, si precipita di nuovo per mezzo di un acido, ed il sedimento glutinoso che si deposita si lascia un po' a sè, perchè si rapprenda e con qualche goccia d'etere se ne sollecita la solidificazione. La massa cristallina così ottenuta si mescola tra carta, si disciolga nell'alcole caldo e si pone a cristallizzare, dopo avere aggiunto tant'acqua da produrvi un leggero intorbidamento.

Hoppe Seyler ottenne l'acido colalico puro a $H^{2}O$ precipitando una soluzione acquoso-eterea di colalato sodico con acido cloridrico, e lasciando a sè il precipitato per più ore; i cristalli di questo idrato, che sono prismi rombici, si sciolgono facilmente nell'alcole, e sciolti nell'alcole si trasformano ben presto nell'idrato con 2 o $^{1}/_{2}$ di acqua, che è quello cristallizzato in tetraedri oppure in ottaedri tetragonali.

L'acido colalico idrato diviene amorfo a 120° senza fondersi e senza alterarsi, e sciolto nell'alcole somministra dei cristalli microscopici. Si ottiene poi amorfo e di aspetto resinoso alla carta precipitando con acido cloridrico la soluzione di colalato alcalino, ma trattato con etere dà cristalli dell'idrato contenente $H^{2}O$, e con alcole dell'idrato contenente 2 o $^{1}/_{2}$ di acqua.

(1) Hoppe Seyler sospende il precipitato lavato nell'alcole e lo scompone per mezzo dell'acido solfidrico.

Il potere rotatorio specifico a destra per la luce gialla (α D) è = 50,2 per la soluzione alcolica dell'acido colalico anidro, è = 31,2 per i idrato con 2 e $^1/_2$ H^2O. L'acido colalico è il prodotto che possiede il maggiore potere rotatorio di tutti gli acidi biliari, nei quali in generale il potere rotatorio stesso diminuisce a misura che la molecola si complica (Hoppe-Seyler).

L'acido colalico è quasi insolubile nell'acqua, ma scioglesi nelle lisciive alcaline, e può staccare l'anidride carbonica dai carbonati. Una parte di questo acido richiede per sciogliersi 750 p. di acqua bollente e 4000 p. di acqua fredda, 1000 p. di alcole a 70° freddo sciolgono 48 p. di acido colalico disseccato, l'alcole bollente ne scioglie invece maggior quantità, 27 p. di etere sciolgono 1 p. di acido colalico.

Esponendo l'acido colalico ad una temperatura di 200 o più gradi, oppure facendolo bollire con gli acidi, perde gli elementi di 2 mol. di acqua e si converte in dialinina:

$$C^{24}H^{40}O^5 = \underbrace{C^{24}H^{36}O^4}_{\text{dialinina}} + 2H^2O$$

Tra l'acido colalico e la dialinina, secondo Demarçay, esisterebbe un prodotto intermedio, che venne detto *acido colevolico*, contenente H^2O di più della dialinina: secondo Hoppe-Seyler però questo non sarebbe un acido speciale, ma sibbene un miscuglio di acido colalico, di acido colonico, di dialinina e di altri acidi biliari.

Distillando l'acido colalico si ottiene un liquido giallo, acidissimo, solubile nell'etere, che saturato precipita i sali metallici, mentre nella storta resta solo poco carbone leggero.

Colalati. — I sali dell'acido colalico hanno sapore molto amaro un po' dolciastro, ma sono solubili nell'alcole, manifestano la reazione di Pettenkofer. Evaporando a caldo la soluzione acquosa dei colalati alcalini si ottengono questi sali cristallizzati, invece per evaporazione spontanea si ottiene una massa amorfa, che può farsi cristallizzare coll'alcole.

Colalato di potassio, $C^{24}H^{39}O^5,K$. — Forma aghetti, è sciolto nell'acqua è precipitato dalla potassa caustica; si ottiene saturando l'acido colalico sciolto nell'alcole ed aggiungendo etere. Il potere rotatorio specifico di questo sale è = 30°,8 (αD) per la soluzione alcolica; 25° per la soluzione acquosa.

Colalato di sodio. — Simile al precedente. Il suo potere rotatorio è = 31°,4 (αD) in soluzione alcolica, 26° in soluzione acquosa.

Colalato di ammonio. — Si prepara come il colalato potassico saturando la soluzione alcolica di acido colalico con gas ammoniaco ed aggiungendo etere. Esposto all'aria questo sale, a poco a poco si altera; facendo bollire la sua soluzione in acqua svolgesi ammoniaca ed il liquido è intorbidato, se si evapora, rimane una massa resinoide scura, contenente pochissima ammoniaca.

Colalato di argento. — Si ottiene per doppia scomposizione; il precipitato che si forma a 100° comincia ad annerire, si scioglie in parte facendo bollire il liquido, e si depone per cristallizzazione, inoltre si scioglie anche nell'alcole.

Colalato di barite ($C^{24}H^{39}O^5)^2.Ba$. — Sciogliesi l'acido colalico nell'acqua di baryta, si toglie al liquido l'eccedente baryta con una corrente di anidride carbonica, e si concentra, dopo di che il liquido viene ricoperto di una pellicola salina. Forma questo sale baritico una pellicola mammellonare alla superficie, ottesa alla parte inferiore; si scioglie in 30 p. di acqua fredda ed in 23 di acqua bollente; anzi può si sciogliere nell'alcole, facendo gorgogliare per molto tempo gas anidride carbonica nella soluzione di colalato baritico, viene scomposto. Aggiungendo soluzione concentrata di cloruro di baryte ad altra soluzione concentrata di colalato alcalino si formano dei fiocchi bianchi, che saranno certamente di colalato di baryte.

Colalato di calcio ($C^{24}H^{39}O^5)^2.Ca$. — Presentasi coll'aspetto di un precipitato caseoso, che l'etere rende cristallino.

Colalato di rame. — L'acetato di rame induce nelle soluzioni dei colalati alcalini la formazione di un precipitato bianco azzurrognolo.

Colalato di manganese. — Precipita in fiocchi semicristallini, e perciò dev'essere poco solubile.

Colalato di piombo. — Si ottiene dal colalato ammonico per mezzo dell'acetato basico di piombo; ed è un precipitato bianco poco solubile nell'acqua, solubile nell'alcole e nell'acido acetico.

Colalati di mercurio. — Tanto il sale mercurioso quanto il mercurico sono precipitati bianchi solubili in parte coll'ebollizione nei liquidi da cui si sono deposti.

Eteri colalici. — *Colalato di metile*, $C^{24}H^{39}O^5,CH^3$ (Hoppe-Seyler, 1863). — Si prepara facendo agire a debole calore l'iodure di metile con colalato argentico secco, e trattando il prodotto con lisciva alcalina e poi con etere. Forma prismi a quattro facce, dotati della doppia refrazione; si scioglie nell'alcole e nell'etere, ma non nell'alcole, fonde solamente a temperatura molto alta, ed è saponificato dalle lisciive alcaline in seguito a prolungata ebollizione. Il potere rotatorio a destra di questa sostanza sciolta in alcole è = 33° (αD).

Colalato di etile, $C^{24}H^{39}O^5,C^2H^5$ (Hoppe-Seyler, 1863). — Si forma facendo traversare una corrente di gas cloridrico in una soluzione satura di acido colalico nell'alcole. L'acqua induce nel liquido la de-

pensione dell'etere, che si agita con soluzione di potassa caustica e con etere. Si lascia evaporare l'etere, e ciò che rimane sciogliesi nella potassa, si lava con acqua e si fa cristallizzare nell'alcole e nell'etere. I suoi cristalli sono aghiformi e setosi, ma evaporando sollecitamente la sua soluzione alcoolica si ottiene quasi amorfo. Il suo potere rotatorio è per la luce gialla, e sciolto nell'alcole, $\alpha = 24°,1$.

Facendo agire l'ammoniaca in soluzione acquosa od alcoolica tra 100 e 120° c. con l'etere colalico formasi colalato ammoniaco, ma non l'amaride corrispondente.

Colalato glicerici (Hoppe-Seyler). — A 120° l'acido colalico accoppiasi con la glicerina assai facilmente, e pare che dia origine a diverse gliceridi.

Acido colatidico, $C^{24}H^{38}O^{4}$?) — Demarçay (1838) preparava questo prodotto facendo bollire per 3 o 4 ore la bile, allungata con 12 o 15 p. di acqua, insieme con molto acido cloridrico: col raffreddamento raccoglievasi al fondo del liquido una massa solida, che, separata dal liquido, si faceva fondere più volte di seguito nell'acqua per togliergli ogni traccia di acido cloridrico, poi la sciogliava in poco alcole, agitava il liquido con etere per togliergli la colesterina e l'acido margarico e finalmente evaporava a bagno marie. Nel caso in cui l'azione dell'acido cloridrico sulla bile fosse stata un po' troppo protratta, ottenevasi dolcina.

Theyer e Schlosser ottennero l'acido colatidico facendo digerire la bile con acido acetico.

L'acido colatidico è bianco, fonde nell'acqua bollente senza scomporsi: secco, fonde al di sopra di 150°, ha reazione acida, è solubile nell'alcole, ma poco nell'etere.

Esso scomponesi i carbonati; i suoi sali alcalini si sciolgono nell'acqua e nell'alcole e non nell'etere, hanno sapore simile a quello dei glicocolati. Si sono preparati il sale di barite, di piombo e quello di argento (Strecker).

L'acido nitrico reagisce vivamente con l'acido colatidico trasformandolo in acido acetico, solfodimetina, acido colesterico, nitroglicocolico e colatrolo.

Frattanto Hoppe-Seyler (1863) ha dimostrato che l'acido colatidico ottenuto da Demarçay non è che una mescolanza di dolcina, di acido colalico e di acido colesterico, e che i colatidati non sono che glicocolati. Trattando, infatti, la bile cristallizzata con acido cloridrico egli ottenne una materia resinosa, che disciolta nella soluzione di soda caustica somministra col cloruro di bario un precipitato amorfo, da cui estrasse dall'acido colalico, e trovò che, scaldando l'acido colalico fino al suo punto di fusione, si forma della dolcina e se la trasformazione è incompleta, l'acido colalico non scomposto forma colla dolcina una mescolanza che possiede le proprietà dell'acido colatidico. I chimici oggi inclinano tutti ad ammettere che l'acido colatidico non sia una specie chimica vera e propria.

Dolcina, $C^{24}H^{40}O^{4}$ (Berzelius, 1848). — Se si fa bollire l'acido colalico con acido cloridrico, oppure se si scalda l'acido stesso al di sopra di 200° si ottiene questo prodotto in massa amorfa e di aspetto resinoso che polverizzata e trattata con etere bollente, dà una soluzione da cui l'alcole precipita la dolcina. Essa si presenta sotto la forma di polvere bianca o gialletta, fonde a 140°, non si scioglie nè nell'acqua, nè nell'alcole, e solo si discioglie in piccola quantità nell'etere bollente. Neppure l'acido nitrico, l'acido cloridrico, la barite di potassa e l'ammoniaca la disciolgono, ma trattando la dolcina per un ora con una soluzione alcoolica bollente di potassa caustica, oppure con potassa fusa, convertesi di nuovo in acido colalico.

Analisi della bile

Nell'analisi della bile, prima di tutto si va in traccia dell'acido glicocolico e dell'acido taurocolico, poi dell'acido colalico. A tal fine, pel solito si precipita il primo ed il terzo acido con l'acetato neutro di piombo, ed il secondo si separa dopo coll'acetato ammoniacale dello stesso metallo, come è stato indicato trattando della preparazione di quei prodotti, di cui a pag. 157 del volume in cui sono state descritte le specifiche proprietà. Ricercando la taurina proveniente dallo sdoppiamento dell'acido taurocolico, fa d'uopo prima di tutto assicurarsi che non contenga nella sostanza dei solfati, giacchè per scoprire la taurina medesima bisogna fonderla con nitro, e trattarla con un energico ossidante, e poi ricercare l'acido solforico, che può essere formato per la ossidazione del solfo contenuto allo stato elementare nella taurina medesima.

Per verificare la realizzazione dell'analisi di un miscuglio contenente gli acidi glicocolico e taurocolico insieme mescolati, si trae utile partito dal potere rotatorio degli acidi biliari (Hoppe Seyler). Si precipita il miscuglio sciolto nell'alcole per mezzo dell'etere, si discioglie di nuovo nell'alcole, si determina il potere rotatorio della soluzione, poi se ne evapora a secco un certo volume, e possiamo il residuo, si discioglie in una soluzione moderatamente concentrata di potassa, e si scalda a 100° per un quarto intero. Alla soluzione alcalina si aggiunge acido cloridrico, e si facilita la precipitazione dell'acido colalico formatosi coll'aggiunta dell'etere, si lascia riposare per venticquattro ore, ed evaporato che sia l'etere, si raccoglie sopra un filtro l'acido colalico cristallizzato: nell'acqua madre filtrata si determina il solfo nel modo sopra indicato, e dalla quantità del solfo si risale a quella dell'acido taurocolico (100 p. di solfo corrispondono a 1600,2 di acido taurocolico).

L'acido colalico ottenuto si riprende con alcole bollente, si secca a 120° e si pesa. 100 p. di acido taurocolico somministrano 79,2 di acido colalico, e 113,9 di acido glicocolico corrispondono a 100 p. di acido colalico. Con questi dati si calcola l'acido colalico proveniente dall'acido taurocolico, ed il rimanente dell'acido colalico spetta all'acido glicocolico.

Per verificare le risultanze conseguite, per mezzo del potere rotatorio, si serve della formola seguente nella quale x rappresenta la rotazione prodotta dalla miscela dei due acidi glicocolico e taurocolico insieme mescolati, m la quantità dell'acido taurocolico trovata, ed z la quantità dell'acido glicocolico

$$x = \frac{100\ \alpha - m\ 25.2}{27.6}$$

giacchè il potere rotatorio della colalina alcalina del taurocolato di sodio è 25.2, e quello del glicocolato sodico, sciolto pure nell'alcole, è 27.6.

In qualunque liquido dell'economia animale si possono ricercare gli acidi biliari precipitando il liquido stesso con acetato di piombo, il precipitato deve essere lavato, poi trattato con carbonato di sodio, il sale sodico si concentra con l'alcole, si evapora e si riprende con acqua, ed il saturo acquoso si sottopone alle prove di Pettenkofer e di Neukommen p. 157, vol. III. L'urina invece si evapora fino a consistenza sciropposa, si tratta con alcole, si filtra e si evapora, si riprende con alcole assoluto, si evapora una terza volta, si riprende con acqua, si precipita con acetato di piombo, e nel rimanente si procede come sopra è indicato.

Acido taurico e taglicocolico, $C^{52}H^{45}AzO^{12}$ (Strecker e Gundelach, 1847). — Il sale sodico dell'acido taglicocolico costituisce il principale costituente della bile del porco.

Preparazione. — Alla bile, appena uscita dalla sua vescichetta, si aggiunge del solfato di sodio cristallizzato ed il miscuglio si espone per molte ore al calore del bagno di sabbia, e mano mano che il solfato alcalino si scioglie, i taglicocolati di sodio si depone insieme con muco e con materie colorante gialla. Raffreddata il liquido e saturato affatto di solfato sodico, si filtra, lavando prima il precipitato per decantazione. Il precipitato si secca a 110°, si tratta con alcole assoluto. Il liquido alcoolico si scolorisce con carbone animale, si precipita poi con etere, e i taglicocolati sodici così ottenuti si secca a 100°. Questo sale si scioglie quindi nell'acqua, vi si aggiunge dell'acido solforico allungato, ed il precipitato che si produce sciogliesi nell'alcole e poi si riprecipita con acqua. Il liquido saturato si lascia per qualche giorno in luogo caldo, acciocchè tutto l'alcole evapori, e l'acido taglicocolico possa depurarsi ed aggregarsi insieme. Soffatta purificazione devesi ripetere due o tre volte, altrimenti il prodotto è costantemente da sostanze inorganiche.

Può anche ottenersi con metodo un po' più semplice, seguendo il consiglio di Hoppe-Seyler. Si decolori la bile di porco con carbone animale, si estragga poi con solfato di sodio cristallizzato, si lavi i taglicocolati deposti con soluzione di quello stesso solfato alcalino, si discioglie nell'acqua, si scompagna con acido cloridrico, ed infine si scioglie l'acido taglicocolico nell'alcole, e si riprecipita con l'acqua per 2 o 3 volte di seguito.

Proprietà. — L'acido taglicocolico ha l'aspetto di una materia biancastra, resinosa, e perciò è amorfo; fuso nell'acqua calda e di nuovo consolidato presenta aspetto setaceo, tenuto qualche giorno a bagno maria si solidifica e perduto che abbia tutta l'acqua non fonde che al disopra di 120° circa. Ha sapore amaro. È quasi insolubile nell'acqua, alla quale comunica reazione acida, ed è pure quasi insolubile nell'etere; ma scioglesi bene nell'alcole, lo sciolgono pure l'ammoniaca, le basiche alcaline e le soluzioni dei carbonati alcalini. Con la calce e colla baryta forma precipitati insolubili, ed in ciò appunto, come per la sua insolubilità nell'acqua, distinguesi dall'acido glicocolico.

L'acido solforico non lo altera se allungato, concentrato, invece, lo annerisce a caldo rilasciando la materia solforosa, non lo altera neppure il perossido di piombo unito ad acido solforico, ma scaldato con gli ossidanti si converte in diversi prodotti. Con l'acido nitrico concentrato, per esempio, l'acido taglicocolico ed i suoi sali danno luogo a svolgimento di vapori nitrosi, e si trasformano in una massa gialla costituita d'acido cumarico ed acido colestenico, insieme con i quali si producono anche degli acidi grassi volatili, l'acido cromico (cromato di potassa ed acido solforico) lo converte pure in acidi grassi volatili ed in acido cumarico.

Facendo bollire l'acido taglicocolico con acido cloridrico diluito non rassegna simile allo scoppiamento dell'acido glicocolico, si forma, cioè, una sostanza resinosa solubile negli alcali (che prima si poteva in dubbio l'esistenza dell'acido colalidico poteva credersi acido taurolalidico), poi si deposita l'colalina, che è insolubile anche negli alcali, mentre resta disciolta nel liquido della glicocolla:

$$C^{52}H^{45}AzO^{12} + C^{24}H^{12}O^{12} + C^{4}H^{5}AzO^{4}$$

acido taglicocolico — colalina — glicocolla.

Il potere rotatorio dell'acido taglicocolico è quasi nullo (+2° per la luce gialla), ed allo stato di sale è affatto inattivo sulla luce polarizzata.

Taglicocolati. — *Taglicocolato di potassio.*

$$C^{52}H^{44}AzO^{12},K + H^{2}O.$$

Esiste preformato in piccola quantità nella bile di

puro, ma per averlo puro si satura l'acido taglicocolico con potassa caustica, aggiungesi al liquido del solfato di potassa cristallizzato, si scalda, si fa raffreddare il liquido, nel quale si trovano poi delle fiocche d'taglicocolato alcalino insieme con solfato sopraccedente. Il miscuglio dei due sali raccolto sopra un filtro si lava con soluzione calda di solfato potassico, poi si tratta con alcole assoluto e si precipita con etere. L'taglicocolato di potassio per tal procedimento ottenuto si presenta in piccole masse bianche ed amorfe, fonde al calore del bagno marino se contiene dell'acqua e dell'alcole, ma disseccato può scaldarsi anche a 120° senza che fonda.

Taglicocolato di sodio, $C^{52}H^{44}AzO^{10}Na + H^{2}O$. — Dicemmo della sua preparazione trattando dell'acido taglicocolico; cotalchè solo ci rimane da aggiungere che esso è costituito da una polvere bianchissima, non igroscopica, la cui soluzione alcoolica lasciata a sè evapora e lascia uno strato di materia trasparente come una vernice, ha sapore amaro persistente, scaldata fonde, poi rigonfia, ed infine brucia con fiamma fuliginosa.

Taglicocolato di ammonio. — Si può avere questo sale aggiungendo alla bile fresca di manzo, oppure ad una soluzione d'taglicocolato sodico un sale ammonico, il carbonato od il cloruro, per esempio, nel qual caso formasi un precipitato composto di aghetti macroscopici, di aspetto setaceo. È solubilissimo nell'acqua, ma si scioglie poco nelle soluzioni dei sali ammonici; facendo bollire la sua soluzione, perde ammoniaca, si intorbida e diviene acida.

Taglicocolato di argento, $C^{52}H^{44}AzO^{10},Ag$. — Trattando l'taglicocolato di sodio sciolto nell'acqua con nitrato argentico, si depone una sostanza gelatinosa, che colla ebollizione del liquido diviene fiocchosa, e si può facilmente lavare senza che si colorisca, se si è adoperato un eccesso di nitrato argentico. Questa è l'taglicocolato d'argento, sale perfettamente solubile nell'acqua, ma scarso nell'alcole.

Taglicocolato di barite, $(C^{52}H^{44}AzO^{10})^{2},Ba + H^{2}O$. — È un sale poco solubile nell'acqua, solubilissimo invece nell'alcole.

Taglicocolato di calce, $(C^{52}H^{44}AzO^{10})^{2},Ca + H^{2}O$. — Somiglia molto al precedente.

Taglicocolato di piombo. — Precipitata la bile di manzo o la soluzione dell'taglicocolato di sodio con acetato neutro di piombo, si separa un precipitato bianco che è il sale in discorso; il liquido ed acqua madre offre reazione acida ben manifesta, e perciò coll'aggiunta di acetato basico di piombo si ha un nuovo precipitato che sembra un sale basico, perchè somministra 23,1 a 24,6 per 100 di ossido di piombo.

Acido taurolitico, $C^{52}H^{44}O^{8}$. — I due acidi che costituiscono gli enormali componenti della bile di porco producono nel loro sdoppiamento questo acido non azotato, che non pare si trovi libero negli organismi viventi. Si ottiene sopratutto trattando l'acido taglicocolico con potassa caustica. È corpo incolore, molto solubile nell'alcole e nell'etere, insolubile nell'acqua, che cristallizza in granuli mammellonari. Presenta la reazione di Pettenkofer, e bollito con acido cloridrico si converte in iodolitina, forma sali alcalini solubili, che si precipitano aggiungendo al liquido un sale più solubile; l'iocolalato di barite si rappresenta con la formola $(C^{52}H^{39}O^{8})^{2},Ba$.

Iodolitina, $C^{52}H^{38}O^{8}$. — Pure sopra è detto come si forma questo omologo della dislitina. Essa non si scioglie nell'acqua, nè nell'ammoniaca, nè negli alcali fissi, è poco solubile anche nell'alcole bollente, solubilissima si scioglie bene nell'etere.

Acido taurolitocolico o acido iocolico, ($C^{52}H^{45}AzSO^{9}$ Strecker).

Il sale sodico di questo acido esiste in piccole quantità nella bile di manzo; ma l'acido stesso ancora non è stato ottenuto puro allo stato di libertà. Nell'uomo egli è certo che si sdoppia assai facilmente in taurina ed in acido iocolico sì per l'azione degli acidi, come per quella degli alcali.

Prodotti della ossidazione dell'acido glicocollico e dell'acido taglicocolico

Scaldando l'acido glicocolico, l'acido taglicocolico oppure l'*acido colalico* (*) con acido nitrico mezzanamente concentrato, si produce una reazione assai violenta, si svolgono molti vapori nitrosi, e si ottiene una massa rigonfiata che contiene diversi prodotti (Redtenbacher, 1845). Se si affonde in l'acido bollente 4 o 5 volte il suo volume di acido nitrico concentrato, si manifesta la medesima reazione; cessata la quale, si distilla a mite calore in modo da ridurre il liquido al quinto del suo volume, ed accorrendo si cocha il liquido. Quando l'acido nitrico non agisce più sopra la sostanza biliare, si aggiunge al liquido acido due volte il suo volume di acqua, si distilla di nuovo, e si ottiene un liquido che ha odore pronunciato ed acro, che contiene un olio pesante costituito da una miscolanza di acido *nitrocolico* e di colacrole, il quale ciò si depone al fondo del recipiente, e può decantarsi dal liquido acquoso in cui si trovano sciolti gli acidi acetico, valerianico, capridico e caprico. Nella storta rimane una massa molle, gelatinosa, cristallina, parzialmente solubile nell'acqua, che contiene acido nitrico, acido colalanico ed acido colanitrico (vedi COLANITRICO).

Acido nitrocolico, $C_{11}H^{12}Az^{2}O^{10}$ (?) (Redtenbacher). — L'olio pesante che per distillazione si separa dagli altri prodotti che derivano per l'ossidazione degli acidi biliari ha un odore sì penetrante, che provoca la

lacrime e male di testa e può anche stordire affatto. Lavato con acqua e trattato con un alcali, si colora di giallo, e se la lessiva è concentrata si depongono cristalli di color giallo citrino, costituiti da nitrocolato di potassio, per isolare i quali si abbandona per molti giorni a sè l'olio pesante grezzo misto a potassa in soluzione acquosa, si decanta il liquido giallo e si pone nel vuoto accanto all'acido solforico. Separata l'acqua madre, si ridisciogliè il sale giallo nell'acqua tiepida e si fa cristallizzare di nuovo. Questo sale, la cui formola sarebbe $C_{14}H_{42}N_2O^{14}K_2$, ha odore un po stupefacente, all'aria non può conservarsi, perchè i suoi cristalli si disseccano, e si frantumano tanto più facilmente quanto più elevata è la temperatura, perfino nel vuoto. Anche in soluzione acquosa questo sale si scompone, e coll'ebollizione converte in nitrato di potassio.

Trattato con acido solforico allungato sommministra acido nitroso, acido nitrico, un olio grasso, e dell'acido cianidrico, sostanze tutte che si ottengono anche facendo cristallizzare l'acqua madre del nitrocolato potassico grezzo. Weltzien assegna a questo sale la formola $\begin{matrix} CH(AzO^4) \\ K \end{matrix}\Big| O$, ed inclina ad ammettere che in esso esista il radicale CH^3, di cui quattro atomi d'idrogeno furono sostituiti da $4(AzO)$.

Colocrole, $C^{14}H^{38}(AzO^4)^4O^2$ (?) (Redtenbacher). — Nella preparazione del nitrocolato di potassio l'olio pesante non si discioglie che in parte, e ciò che rimane indisciolto alla lunga modifica il suo odore stupefacente, acquistandone un altro molto forte sì ma non ingrato e in qualche modo somigliante all'aroma della cannella. Questa parte dell'olio pesante saponificato, insolubile negli alcali, è colocrole impuro, e per averlo in istato di purezza si agita con acqua, fino a che questa non rimane neutra.

Il colocrole è un liquido oleoso giallastro, dotato di odore penetrante, poco solubile nell'acqua, molto solubile nell'alcole e nell'etere, affatto neutro. Scaldato a 100° scomponesi sviluppando vapori rossi, e qualche volta s'incendia con una leggera esplosione, lasciando una piccola quantità di un liquido che ha l'odore dei corpi grassi.

Weltzien rappresenta il colocrole con la formola $C^{14}H^{38}(AzO^4)^4O^2,H^2O^2$.

Acido coloidanico, $C^{36}H^{70}O^{14}$ (?). — Il residuo del precedente trattamento dell'acido colodinico con l'acido nitrico raffreddandosi si divide in due strati nel superiore dei quali, che è cristallino, trovasi l'acido coloidanico, che filtrasi sul vetro posto, e si fa cristallizzare nell'acqua bollente. Ove accadesse di non ottenere che un corpo resinoso, bisognerebbe esporlo di nuovo all'azione dell'acido azotico per ridurlo interamente in acido coloidanico.

Questo acido cristallizza in lunghi prismi piliformi, che divengono setacei per il disseccamento, è insolubile nell'acqua fredda e poco solubile anche nell'acqua bollente, alla quale comunica una discreta acidità, invece scioglesi nell'alcole bollente. A 100° non perde di peso, a temperatura maggiore annerisce e si sviluppa un vapore nero ed acido. Gli acidi cloridrico e nitrico lo sciolgono a caldo senza alterarlo.

I coloidanati alcalini ed alcalino-terrosi sono solubili, quelli dei metalli pesanti insolubili o poco solubili; tutti sono scomposti dall'acqua, quindi non possono lavarsi.

Acido chenotaurocolico (*acido chenocolico*),

$$C^{50}H^{47}AzSO^8.$$

Marsson trovò nella bile delle oche un acido solforato, che egli chiamò acido chenocolico; ma Heintz e Wislicenus riconobbero che quel prodotto organico, a somiglianza dell'acido taurocolico, per l'azione degli alcali si scindeva in taurina ed in un acido nuovo all'acido colalico, di qui il nome di acido chenocolico che oggi riceve da tutti.

$$\underbrace{C^{50}H^{47}AzSO^8}_{\text{ac. chenotaurocolico}} + H^2O = \underbrace{C^2H^7AzSO^3}_{\text{taurina}} + \underbrace{C^{48}H^{44}O^6}_{\text{ac. chenocolalico.}}$$

Preparazione. — Si tratta la bile delle oche con alcole assoluto, che lascia indietro il muco e la materia colorante, ed aggiungendo etere alla soluzione alcalica si separano i sali organici resinosi, che col tempo cristallizzano in tavole romboiche ed anche in aghi. La massa cristallina si lava ripetutamente con soluzione di solfato sodico, si secca e si discioglie nell'alcole assoluto; alla soluzione aggiungendo etere acquoso, si ottiene la separazione del chenotaurocolato di sodio cristallizzato. Questo si trasforma in sale piombico sciogliendolo nell'alcole e trattandolo con acetato tribasico di piombo; il precipitato si lava, si stempera nell'alcole e si scompone con acido solfidrico, ed infine concentrando il liquido alcoolico si ha l'acido chenotaurocolico.

Questo acido biliare forma una massa bruniccia amorfa, solubile nell'acqua e nell'alcole; bollito per un giorno e mezzo con acqua di baryte, si sdoppia in acido chenocolalico e taurina; e trattato con il reattivo di Pettenkoffer presenta tosto una bella colorazione porpora.

Chenotaurocolato di sodio, $C^{50}H^{46}SAzO^8.Na + H^2O$. — Sopra dicemmo come si prepara. Cristallizza in lamine romboiche, contiene una molecola di acqua (R. Otto 1860), ma a 140° è anidro, e si presenta sotto forma di polvere giallicia, molto elettrica, neutra alle carte, ha sapore amaro ed è dotato della proprietà di far spumeggiare l'acqua.

Acido chenocolalico, $C^{48}H^{44}O^6$. — Si fa reagire l'acido chenotaurocolico con l'idrato di baryte perchè si sdoppii, si precipita dalla soluzione per mezzo dell'acido cloridrico un corpo granoloso, che si lava, si trasforma in sale di baryte e poi si riprecipita.

L'acido chenocolalico così ottenuto non si scioglie nell'acqua, e si presenta come una massa gialliccia, amorfa, solubile in etere ed in alcole; offre pur esso la reazione di Pettenkoffer; non è difficile ad averlo cristallizzato, giacchè dalla sua soluzione alcoolica, in seguito all'aggiunta di acqua e di un lungo riposo, si ha la massa stessa con qualche segno di cristallizzazione. Reagisce a caldo colla potassa, e forma un sale solubile nell'alcole e nell'acqua. I suoi sali in generale sono poco solubili nell'acqua, bianchi e fiocchosi, ma si sciolgono nell'alcole. Quello di bario ottenuto per doppia scomposizione, si purifica lavandolo coll'alcole e precipitando con l'etere, e si rappresenta colla formola ($C^{52}H^{40}O^{8}$,Ba (R. Otto, 1869).

Acido parachenotaurocolico. — Heintz e Wislicenus ottennero piccole quantità di piccole tavole esagonali, lucenti ed insolubili nell'acqua, dopo avere trattato il sale piombico dell'acido chenotaurocolico coll'acido solfidrico, ed avere evaporato la soluzione alcoolica. Questo acido si forma abbandonando a sè per qualche tempo una soluzione alcoolica o eterea di acido chenotaurocolico. I cristalli di questa sostanza fondono a 198°, danno la reazione di Pettenkoffer e contengono

$$\left.\begin{array}{l} C = 62,8 \text{ per } 100 \\ H \quad 9,5 \\ Az = 2,1 \\ S = 6,5 \end{array}\right\} \text{(R. Otto, 1869).}$$

Acido biliare del guano. — Dal guano del Perù Hoppe-Seyler ricavò una buona quantità di uno speciale acido biliare, cui non si è dato ancora una specifica designazione, e che non contiene nè solfo, nè azoto.

Si tratta il guano con acqua fredda, e se ne evapora il liquido acquoso dall'estratto possa cristallizzare l'ossalato ammoniaco; trattasi l'acqua madre con acido cloridrico, ed il precipitato che si forma si raccoglie e si scioglie nell'alcole, si scolora il liquido con carbone animale, aggiungesi carbonato alcalino, si evapora e si precipita con cloruro di bario. Il precipitato lavato e seccato si tratta con alcole assoluto, si filtra, e colla evaporazione si ottiene il sale di bario incristallizzabile che contiene $\left\{\begin{array}{l} C = 70,9 \\ H = 8,2 \\ Ba = 12,7 \\ Az = 0,5 \end{array}\right\}$, ma parecchio l'azoto provenga da qualche impurità, da questo sale a piacere si ricava l'acido.

Tale prodotto organico si presenta in massa amorfa, non si scioglie nell'acqua, ma sciogliesi nell'alcole, cui comunica reazione acida; si scioglie anche nell'ammoniaca e negli alcali. Trattato con acido cloridrico concentrato e bollente trasformasi in prodotti consimili all'acido coloidico (?) e alla dalcina, che si sciolgono nell'acido solforico formando liquidi verdi fluorescenti, e che, come l'acido da cui derivano, presentano la reazione di Pettenkoffer.

Altro acido simile a quelli della bile si trova negli escrementi dei piccioni.

COLINA (*chim. gen.*) — Base che fu scoperta da Strecker nella bile di porco, e che posteriormente fu trovata identica colla *nevrina* (*vedi*).

COLLAGENEE SOSTANZE (*chim. histol.*) — Altra volta si chiamavano *collagenee* tutte le sostanze animali che abbandonano all'acqua calda una materia azotata, la quale, quando l'acqua si raffredda, si condensa in forma di *gelatina*.

G. Müller ha scoperto che questa così detta *colla* non ha sempre delle proprietà identiche, ma che sotto questo nome sono stati confusi due corpi bene distinti, specialmente per la loro reazione coll'acido acetico, la *glutina* e la *condrina*.

Da questo tempo il nome di sostanze collagenee è stato riserbato per i tessuti animali che danno la *glutina*.

Le sostanze collagenee formano la massa intercellulare più o meno omogenea o qualche volta fibrillare del tessuto connettivo, delle fascie, dei legamenti e tendini delle ossa e dei denti (strato eburneo). La glutina si estrae o piuttosto si forma da queste sostanze per il contatto coll'acqua calda. L'acqua calda leggermente acidulata o alcalina discioglie la glutina con più grande facilità che l'acqua pura. L'acidi in questo riguardo è meno attivo che gli acidi. Gli acidi alla temperatura ordinaria fanno gonfiare ma non sciolgono le sostanze collagenee.

La *glutina* formata ed estratta per l'acqua calda e condensata in gelatina per il raffreddamento non si discioglie ma si gonfia nell'acqua alla temperatura ordinaria. Gli acidi e gli alcali la sciolgono senza riscaldamento.

La formazione della gelatina nel raffreddarsi della soluzione riscaldata è la proprietà più rimarchevole, ma non una proprietà assolutamente caratteristica e indispensabile per la glutina e la condrina.

Queste sostanze perdono la proprietà di formare una gelatina 1° quando sono state in contatto molto prolungato con acqua bollente;

2° Per un contatto meno prolungato con acqua bollente sotto una pressione alta nella marmitta di Papin;

3° Quando sono state trattate per qualche tempo con acido allungato bollente;

4° Per l'azione molto prolungata (per parecchie settimane) di un acido allungato alla temperatura ordinaria;

5° Per l'azione poco prolungata della pepsina acidificata alla temperatura di 25 a 45 gradi.

D'altronde queste modificazioni della glutina e della condrina che non danno più gelatina cancer-

vano tutte le altre proprietà caratteristiche di queste sostanze.

La glutina è insolubile nell'alcole e si precipita col tannino e col bicloruro di mercurio. In questo riguardo rassomiglia ai corpi albuminoidi, ma né gli acidi, né gli alcali, né l'acetate di piombo, né il ferrocianuro di potassio con acido acetico precipitano la glutina. La glutina, come alcune altre sostanze azotate, dà col solfato (o tartrato) di rame ed un poco di potassa la reazione del biurato, cioè un colore violaceo che diviene rosaceo nell'ebollizione. L'ebollizione colla potassa o coll'acido solforico decompone la glutina con formazione di *leucina* e di *glicocolla*. La medesima decomposizione ha luogo colla putrefazione.

La distillazione con acido solforico e cromato di potassa dà cianuri di etile, metile e butile, essenza di mandorle amare ed un'aldeide, che per l'azione della potassa caustica si trasforma in acido collinico.

La glutina devia a sin. sira il piano della polarizzazione, la rotazione specifica (secondo De Bary) è quasi di 130° alla temperatura di 30° c. La soluzione resa molto acida e molto alcalina ha una rotazione minore fino a 112°.

La digestione stomacale, che toglie alla glutina la proprietà di formare una gelatina, non ne altera le proprietà e le reazioni essenziali. La glutina viene assorbita nello stomaco e nell'intestino, e viene in gran parte decomposta nell'organismo animale. Ma benchè sia ricchissima di azoto, non può essere riguardata come un nutrimento che potrebbe intieramente surrogare i corpi albuminoidi nell'alimentazione degli animali. Nondimeno la glutina non è senza alcuna utilità nell'alimentazione. I prodotti della sua decomposizione possono coprire certe spese dell'organismo, cosicchè l'inanizione prodotta per una quantità insufficiente di alimenti albuminoidi diviene meno sensibile e scompare quando a questa quantità per sè non sufficiente di albumina si aggiunge una certa quantità di glutina.

Da questo punto di vista si potrà giudicare il valore nutritivo di certi estratti e certe tavolette di brodo che sono composti quasi intieramente di glutina, e, come le tavolette francesi, di glutina e di condrina.

Composizione centesimale della glutina.

Carbonio	50,8
Idrogeno	7,2
Azoto	18,3
Ossigeno	23,9
Solfo	0,6

Condrina (dal greco χονδρος, cartilagine). — È la sostanza colloide che l'acqua calda estrae dalle cartilagini, dai tessuti fibrocartilaginosi e dalle ossa. Nel processo dell'ossificazione la condrina viene surrogata dalla glutina.

La sua estrazione per mezzo dell'acqua calda si fa più lentamente che quella della glutina.

La condrina viene precipitata dall'acido acetico, ed il precipitato, insolubile in un eccesso dell'acido, si discioglie in presenza di sali alcalini. La presenza di una certa quantità di questi sali impedisce la precipitazione coll'acido acetico.

Gli acidi minerali molto allungati precipitano la condrina, per ridisciogliersi quando l'acido è aggiunto in eccesso. Una soluzione di allume dà la medesima reazione colla condrina come gli acidi minerali.

L'acqua di cloro, l'acetato di piombo ed il nitrato di argento precipitano la condrina. Il bicloruro di mercurio la precipita meno completamente.

La condrina produce una più forte rotazione del piano della luce polarizzata che la glutina. La rotazione specifica, secondo De Bary, è di 213°,5.

L'acido cloridrico concentrato bollente e la digestione stomacale decompongono la condrina, formando del condroglicoso ed una quantità di sostanze azotate.

In tutti gli altri riguardi la condrina mostra una grande analogia colla glutina. Come quest'ultima, la soluzione di condrina forma una gelatina nell'acqua raffreddata, e tutti gli agenti che distruggono questa proprietà nella glutina producono la medesima modificazione nella condrina.

La reazione dell'acqua bollente, dell'acido acetico e dei sali alcalini, la formazione del condroglicoso nella decomposizione e la forte deviazione della luce polarizzata servono a distinguere la condrina dalla glutina, dalle sostanze albuminoidi e dal muco.

La composizione centesimale della condrina è stata trovata di

Carbonio	49,9
Idrogeno	6,6
Azoto	14,5
Ossigeno	28,6
Solfo	0,4

COLLE ANIMALI (chim. tecn.). — Chiamasi *colla* la gelatina più o meno impura ed essiccata che trovasi nel commercio e che proviene dalla bollitura nell'acqua delle pelli e degli altri tessuti gelatinosi dell'organismo animale.

Nel commercio distinguonsi due varietà essenziali di colla: la *colla forte* ordinaria, prodotto di grande importanza industriale non costituita per lo più di gelatina assai impura e più o meno alterata, la *colla di pesce* ovvero *ittiocolla*, che si distingue di leggieri per la sua bianchezza e trasparenza e che è costituita, infatti, dalla gelatina animale, nel suo stato di maggiore purezza.

Colle forte (ingl. *Glue*, *Size*; ted. *Leim*, *Kleister*, e spagn. *Cola*) — I metodi per fare la colla forte variano secondo che viene estratta dalle materie membranose o cartilaginose, o dalle ossa, sono comuni però ad entrambe le due specie di colle allorchè si tratta delle operazioni complementarie, e terminali: il taglio cioè e il dissecramento.

L'arte di far servire le pelli e le cartilagini alla produzione della colla è molto antica. Plinio ne fa parola e ci prova che i Romani ne conoscevano abbastanza bene le proprietà e la preparazione.

Non è così della colla tratta dalle ossa, la quale non fu conosciuta in realtà che verso il finire dello scorso secolo e non entrò nella fabbricazione industriale che da una quarantina d'anni in qua. Se ne conta tuttavia che Papin, rifugiatosi in Inghilterra nel 1681, era riuscito a preparare della gelatina trattando le ossa con acqua ad alta temperatura mediante la pentola che porta anche adesso il suo nome; egli si era proposto di produrre per tal modo una sostanza alimentare molto economica e che sarebbe riuscita di grande soccorso alla classe operaia ed agli ospedali. Carlo II, a cui Papin aveva dimostrato del suo progetto, pareva disposto a concedergli tutto il suo appoggio per la effettuazione che di sì commendevole idea, allorchè, volti gli occhi a suoi cani, ne vide uno che recava appena al collo una pergamena in cui lo si pregava di non provarsi di ciò che di diritto loro spettava, e Carlo II, preponendo i cani ai sudditi, respinse tosto la domanda.

Pare che le idee di Papin fossero adottate da un cittadino di Rouen, di cui la storia non ricorda il nome, e che preparava colla gelatina estratta dalle ossa una sostanza nutritiva a sollievo della povertà (Gobaudet).

Tali sforzi, degni di grande encomio, non ebbero un felice esito, e trascorsero un secolo circa senza che più si parlasse della colla delle ossa.

Lo studio di sì interessante questione fu ripreso in sul finire del XVIII secolo da Hérissant, Duhamel, Proust, Giovanni d'Arcet e Grenet di Rouen, da tali studi Giuseppe D'Arcet valendosi nel 1810 potè stabilire le basi dell'industria attuale della colla di ossa, immaginando due procedimenti che si seguono ancora oggidì. L'estrazione della gelatina dalle ossa mediante il vapore acqueo a 106°, la soluzione delle materie minerali coll'acido cloridrico e trasformazione del residuo in gelatina.

Premesse queste poche generalità, daremo della fabbricazione industriale della colla forte in tre parti distinte, trattando nella prima della colla fatta con materie membranose, nella seconda di quella che si trae dalle ossa, nella terza, del taglio, del dissecramento e delle altre operazioni comuni ad entrambe le due specie di colle.

Colle di materie membranose e di tendini. — La scelta, la preparazione e la conservazione delle sostanze gelatinose usate che s'impiegano nella fabbricazione della colla è, per siffatta industria, oggetto della più alta importanza. In alcuni paesi, in Olanda, nella Francia, ma soprattutto in talune regioni dell'America del sud, la preparazione e la conservazione delle materie da colla costituiscono un industria speciale, quelli che esclusivamente se ne occupano mirano soprattutto allo scopo che tali materie non vadano soggette alla fermentazione, che ne vengano diminuite le spese di trasporto e che esse siano condotte a tale stato di secchezza da poterle conservare a lungo e spedirle lontano, sovente però è lo stesso fabbricante di colla che se le prepara a misura del bisogno.

Le materie prime del fabbricante di colla, ossia le così dette *materie da colla* consistono di parti di animali diverse e di residui di altre industrie, eccone le principali.

La notizia pelliccia che il conciatore stacca dalle pelli, le quali, spoglie del grasso e delle parti carnose, sono buonissime a far colla, da esse se ne può trarre dal 44 al 46 per 100.

Le *rifilature*, epidermidi delle pelli che si separano nella fabbricazione dei sacchi di bufale, non forniscono pure gelatina, cioè circa il 30 per 100.

I ritagli di cuoio detti *Buenos Ayres*, provenienti dalle parti dell'America meridionale, tali materie rendono da 55 a 60 per 100 di colla forte.

I *pettini*, grossi tendini che si staccano dalle ossa dei quattro piedi dei buoi e delle vacche, cui si aggiunge ordinariamente il *nervo di bue*, portione delle parti genitali e la coda spelata. Queste parti gelatinose si trovano insieme con piccole ossa e porzioni di muscoli e danno appena il 35 per 100. Spesso si comprendono anche in questo numero i tendini dei cavalli, ma tali materie contengono molta carne muscolare, non producono buona colla, e conviene adoperarle soltanto nel fabbricar quella nata dai cappelli, che si preferisce molle e bruna, ed in cui la gelatina, alterata dal calore, perdette in parte le proprietà d'incollare. I tendini dei cavalli si adoprano talvolta unitamente a piccole porzioni di buone materie per fabbricar la colla ad uso inglese, non danno che da 15 a 18 per 100 di prodotto.

Le pelli dei guanti vecchi, con le quali, senza alcuna preparazione preliminare, si fa una colla di cui parleremo più sotto e le pelli dei conigli spelate, le quali servono del pari a preparare una colla simile alla precedente.

I ritagli delle pergamene e delle pelli d'asino, che sono molto propri a dare una buona colla nella proporzione del 66 per 100.

Le pelli e le teste di vitello, che il conciatore in

19 GIU 1871

allude deve tagliare prima di metterne le pelli in lavoro, producono eccellente colla che facilmente si chiarisce e che si può calcolare da 44 a 48 per 100.

Le true prodotte per ultimo, di quelle grosse pelli non con si ricolgono le balle di merci che si vengono d'ottenere per i minori in tapezzi, que lo per l'indice richieggono molto tempo per trasformarsi in colla, ma danno in compenso da 50 a 55 per 100 di buon prodotto.

Le materie grezze dianzi enumerate devono dapprima diligentemente purgate di tutte le materie e sostanze estranee che vi fossero aderenti. Immergono a tal fine nell'acqua e vi si lasciano 24 ore soltanto se sono ancora fresche, e molto maggior tempo se sono secche. Rivoltano in essa di tratto in tratto affinché ne siano uniformemente penetrate, levano di poi mettonsi a sgocciolare, poi si portano in una specie di gabbia rimessa in acqua corrente e si si lavano con diligenza, rimescolandole in ogni verso con un rastrello a lunghi denti, si estraggono di quando in quando dall'acqua, vi si tuffano di nuovo e si continua così fino a che l'acqua ne esca affatto chiara.

Compiuto questo primo lavoro, si fanno macerare le materie da colla per 15 a 20 giorni in un latte di calce che si cangia tre o quattro volte. Tale operazione si fa in tinozze di legno od in grandi vasche di mattoni, si estraggono le materie quando sono sufficientemente impregnate d'acqua di calce, e si stendono in strati di 5 a 10 centimetri sopra un subiato all'aria aperta per farle sgocciolare e seccare rimescolandole con un forcone due o tre volte al giorno. L'azione della calce tende a disciogliere il mucoso e le altre parti molli, attacca epidermide e produpone la materia gelatinosa e disciogliere più facilmente. Quando le materie sono abbastanza secche, si sobbattono in grosse tele legate ed in balle larghe e leggiere e si trasportano così alle fabbriche di colla, avendo cura di distinguere rischiadone delle materie da non confondersi perochè i valori di esse differiscono considerevolmente in ragione della differenza della colla prodotta.

Il fabbricante, tuttavia quando riceve le suddette materie ma è costretto di nuovo in un latte di calce, tenendovele finché ne siano completamente impregnate, tale secondo bagno ha per scopo eventuale di chiamare per intero tutte le materie saline sciolubili nell'acqua che malgrado il trattamento già subito sempre rimangono, in quantità più o meno tenue, aderenti alle materie da colla.

Col secondo trattamento alla calce un altro scopo pure si raggiunge ed è quello di rigonfiare le materie, le quali vengono essere perfettamente penetrate dall'acqua per facilitare le operazioni successive, si levano ancora in un panniere immerso in acqua corrente e si espongono quindi all'aria distesa in strati, onde tutta la calce libera venga saturata dall'acido carbonico, che altrimenti alterrebbe la gelatina, soprattutto al calore dell'acqua bollente. Non si deve però spingere la dissecazione delle materie così esposte all'aria oltre un certo limite che la pratica insegna, esse si trasportano invece alla caldaia quando sono ancora sufficientemente morbide e rigonfie per l'acqua contenuta.

La caldaia dei fabbricanti di colla è comunemente di rame, e di un diametro di poco superiore alla profondità. Il fondo deve essere di lastra più grossa che nelle pareti ed meno rivestito nell'interno di un falso fondo di latta forato come una schiumarola, il quale resta sospeso ad è un trappido a 8 o 10 centimetri di distanza dall'altro. Tale precauzione guarentisce le materie dall'aderire bollendo al fondo della caldaia. Nello spazio che rimane tra il fondo e il falso fondo, bucherato vi una cannetta, per cui viene spinta la dissoluzione gelatinosa nel momento opportuno. Riempiuta la caldaia d'acqua sino ai due terzi circa della sua altezza. Le acque correnti e le piovane sono a buon diritto preferite a motivo dell'assenza in esse di sali terrosi, i quali sono atti a cambiarsi calcio gelatina.

Si pongono le materie nella caldaia in modo che, anche leggermente compresse, ne oltrepassino gli orli. Si scalda l'acqua per gradi fino alla bollizione, le materie sciogliendosi a poco a poco, dopo alcune ore di bollizione trovansi completamente sciolte. L'ebollizione deve continuare non interrotta, benché non forte, e di tratto in tratto si operano introdurre presso i lati della caldaia una forte spatola di legno, cercando di sollevare un poco le parti molli e sciolte acciò il liquido le penetri uniformemente, ogni dove mentre togliere di quando in quando, colla schiumarola le materie grasse che si adunano in spume alla superficie del liquido. È conveniente, onde rendere la soluzione omogenea in ogni sua parte, aspirare dal fondo della caldaia alcune anche di liquido e riversarlo sopra la massa totale. Fin qui non avvi che un solo metodo da seguire, qualunque sia la specie di colla forte che vuolsi ottenere, il rimanente dell'operazione varia in taluni particolari, secondo la qualità del prodotto che si desidera.

Primo metodo di estrazione. — Il secondo, infatti, da questo punto si può continuare e condurre a termine operazione, sia col partire i prodotti si può lasciare restando così deteriormente della porzione estratta per la prima, sia introducendo nella caldaia, in una sola fiata, tutta la quantità d'acqua necessaria a disciogliere la gelatina, e prolungando la cottura delle materie fino a che siano per intero trasformate. Colla prima maniera si ottengono prodotti forniti di grande tenacità, quantunque per l'aspetto loro generalmente non siano i meglio accolti in commercio, il tipo di tal maniera di produzione ci viene rap-

presentate dalla colla di Fiandra e d'Olanda. Col secondo metodo ottengonsi prodotti migliori, quanto all'apparenza, come sono ad esempio, la colla all'inglese e quella detta di Gand, ma di qualità inferiore, perocchè la gelatina, dissociata fin dalla prima ora dell'operazione, rimanga esposta sino al compimento di essa al calore della bollitura, da cui è inevitabilmente alterata in parte.

Quando si opera col metodo della partizione dei prodotti si impiega un apparecchio che si compone di tre caldaie disposte a gradinata. La caldaia inferiore è un bagno maria destinato alla chiarificazione del prodotto, ed è riscaldata da un fornello distinto. La caldaia intermedia, pure riscaldata da un fornello speciale, serve all'estrazione della colla; la caldaia superiore, per ultimo, la quale è scaldata dalle fiamme perdute dei due fornelli inferiori, serve al riscaldamento dell'acqua di stemperamento. Quando i liquidi gelatinosi è riscaldato a sufficienza da rapprendersi col raffreddamento in gelatina tenda, si toglie al fuoco, si lascia riposare per un quarto d'ora ed, aprendosi allora con cautela la chiavetta, si spilla il liquido nella caldaia o bagnomaria inferiore, il quale si cala da prima a 100°, qui si lasciano la colla in riposo per 48 ore, e, per una chiavetta che si trova ad una certa distanza dal fondo, si fa cadere negli stampi. Nel frattempo che la prima soluzione si chiarisce col riposo si versa nella caldaia d'estrazione una nuova quantità d'acqua calda, che si trae dalla caldaia superiore, e si continua a bollizione 5 ore e che il liquido gelatinoso sia abbastanza concentrato da rapprendersi in massa tenda col raffreddamento. Si ripete per alcune volte la stessa operazione, ma siccome il liquido che in tal caso si estrae non è più, ordinariamente capace di rapprendersi, si rende più concentrato coll'aggiunta dei rimanenti delle colle tagliate il giorno prima. Quando l'apparecchio non giova, si evaporano colle maggior prestezza le soluzioni.

I residui che rimangono nella caldaia sono a loro volta, tolti, spremuti prima che si raffreddino, e si riunisce il liquido che ne cola a quello della terza cottura; in quanto poi si chiarifica coll'aggiunta di $^1/_{500}$ di albume, se la sua reazione è alcalina, coll'albume bianco d'uovo quando è acida o leggermente acida.

Per tal modo si ottengono, mediante lo stesso apparecchio e le stesse materie tre qualità differenti di colla, che tutte però sono ancor sempre superiori a quella detta di Gand. La quale si prepara poi aggiungendo alle materie rimanenti nella caldaia d'estrazione quella quantità d'acqua che si richiede per distaccare la massima parte di gelatina che ancora vi si contiene. Si schiuma la materia grossa trattenuta a calce che separasi, durante la bollizione, alla superficie del liquido, e questo si spilla a suo tempo nella caldaia inferiore.

Si chiarifica tal liquido coll'aggiunta di $^1/_{500}$ del suo peso di albume in polvere, facendolo bollire ancora per un spazio di un ora, si chiudono poscia le portelle ed i registri del fornello, si copre la caldaia con una grossa coperta, e quando il liquido è abbastanza chiarito si trae e si cola negli stampi.

Il prodotto della prima cottura è pochissimo colorato, trasparente e possiede una grande tenacità, essa corrisponde benissimo al tipo conosciuto col nome di *colla di Fiandra* o *d'Olanda*. Il liquido di secondo trattamento somministra ancora una colla di buonissima qualità, quantunque inferiore alla prima, e questa è ricercata alla varietà detta *colla all'inglese*.

Le scatole o stampi che servono a ricevere la colla sono d'ordinario di abete, ma si allargano nel alto per facilitare il distaccamento del pane di colla già raffreddato. Se si vogliono ottenere fogli uguali e regolari, bisogna tracciare due o tre linee sul fondo delle scatole con cui riuscirà poi segnati i limiti della divisione da farsi.

Nel sito delle ordinarie, si collocano le scatole una accanto all'altra su tavole orizzontali bene a livello. Sulla scatola che si vuol riempire pongasi un imbuto a fondo piatto e con s'introduce uno setaccio di crine o meglio di tela metallica, a quale scevera le impurità e le sostanze gelatinose.

Bisogna badare che il sito dello scolamento sia fresco e asciutto. Esso è ordinariamente lastricato di pietra e mantenuto netto per frequenti lavature, a fine di evitare la fermentazione così funesta nella fabbricazione della colla, e trar profitto dagli sprazzi che cadono inavvertentemente.

La colla sta d'ordinario 12 ore nelle scatole prima della sua congelazione perfetta.

L'estrazione della colla è operazione molto delicata. È noto infatti, che la gelatina si modifica con grande facilità quando la sua soluzione, soprattutto se concentrata, si mantiene per qualche tempo in ebollizione, essa perde le proprietà di rapprendersi in gelatina col raffreddamento e da origine a prodotti solubilissimi in acqua ed anche deliquescenti. È dunque cosa importantissima che il fabbricante di colla sappia evitare, il più che sia possibile, le troppe protratte ebollizioni, e tale scopo egli si porta raggiunge facendo una buona cernita delle materie da sottoporsi a ciascun trattamento, le quali devono essere di identica natura acciò tutte si disciolgano nel medesimo tratto di tempo.

Taluni fabbricanti si credono di rimediare all'inconveniente lamentato lasciando soggiornare per più mesi la materia in un dosso latte di calce. Con tale spediente è bensì vero che le medesime acquistano capacità di essere più discolte in breve tempo nell'acqua bollente, per cui la colla riesce più bella ed in apparenza meno alterata, ma non riflettono che tale sistema è ben poco commendevole e proficuo,

gnochè, oltre alla spreco di tempo che porta con sè, si aggiunge il consumo grandissimo delle materie, mentre distrutte dalla calce le parti cartilaginose più tenere.

Ben più felice idea fu quella d'applicare alla fabbricazione della colla gli apparecchi che s'impiegano nelle raffinerie di zucchero, qualunque sia d'altronde il metodo usato per produrre il vuoto, con tal mezzo la temperatura trovasi continuamente di molto inferiore a quella che si richiede per produrre la bollitura nelle caldaie ordinarie, e dispariscono così le cause di deterioramento cotanto nocive in tal fabbricazione col sistema ordinario.

Quando oltre alla pratica del frazionamento dei prodotti, s'impiegano materie di prima scelta, come ritagli di pelli di pergamena, di velina, di cuoio bianco, di pelli d'agnelli, ecc. ecc., si ottengono colle finissime e molto ricercate. La gremetina, infatti, dal nome del suo fabbricante Gremet, di Rouen, la quale costituisce una fra le più belle colle che si conoscano, è preparata col metodo della partizione dei prodotti in quale l'abbiamo dianzi descritto, ma non vi s'impiegano, a quanto pare, che materiali freschissimi, pelli di animali giovani, cartilagini di vitellino, di cavallo, di gatto, di coniglio d'angnille, ecc.

È una colla in fogli sottili, bianchi, trasparenti, ed insieme che vien ritenuta da molti come colla di pesce, e che come tale, infatti, vediamo inscritta presso di noi negli stessi cataloghi dei prezzi e listini del commercio. La colla di Gremet, di cui parliamo, è pura a sufficienza da potersi usare come gelatina alimentare.

La *colla di Colonia*, la quale si distingue per la sua bianchezza e pel suo potere adesivo, si prepara, secondo Dullo, con materie da cuoia, le quali, dopo trattate colla calce, si passano ad un bagno di spoglierità s'impiegano, sopra 200 chilogrammi di materia, 1 chilogr. di spoglierito di calce, dopo mezz'ora di contatto si acidula il bagno con acido cloridrico, e si lasciano i materiali ad agire scambievolmente per un altra mezz'ora, poscia si lavano e si portano le materie nella caldaia di estrazione, seguendosi pel rimanente il metodo del partimento dei prodotti.

La *gelatina di Nelson*, la quale si usa come gelatina alimentare, si prepara lavando prima a grande acqua i ritagli di pelli bianche o di altri materiali di buona qualità, facendoli poscia macerare in una soluzione diluita di soda caustica, tolti dalla quale si ammucchiano e si abbandonano in tale stato per qualche tempo in ambienti che segnano 20° circa, sono poscia lavati, imbianchiti col acido solforoso ed essiccati. La cottura si opera in vasi di terra scaldati con un getto di vapore; e l'essiccamento del prodotto si effettua a 40°.

In questi ultimi anni furono fatti diversi tentativi sull'impiego dei ritagli di cuoio. Il procedimento di O. Rich, che appunto si propone tale scopo, consiste nel trattare il cuoio a due successive riprese con soluzioni caustiche di soda, i liquidi alcalini acidificati, si utilizzano come materiali concimi, ed il residuo lavato a grand'acqua si tratta poi come materia da colla (*Technolog.* agosto 1866).

Secondo Stanhouse, il cuoio di tomaia, preventivamente trattato colla calce, dà 25 per 100 di colla, quando sia scaldato con acqua alla pressione di due atmosfere, il cuoio di suola invece non somministra traccia di colla.

Rothas raccomanda il processo seguente: lasciar macerare il cuoio nell'acqua finchè continui a manifestarsi una leggera fermentazione, lasciarlo per 24 ore a contatto con una soluzione d'acido solforoso D = 1.035 nelle proporzioni di 2.5 parti d'acido per 11,2 p. di cuoio, lavare con acqua e ricominciare il trattamento coll'acido solforoso. La materia animale così ottenuta si discioglie nell'acqua a 45° e somministra una gelatina incolora. Noi troviamo infine nel *Polyt. Notizb.*, 1865, p. 78, l'indicazione seguente: scaldare durante un'ora, da 80° a 100°, chilogr. 50 di ritagli di cuoio con 75 grammi di acido oxalico disciolto in 12 litri d'acqua, allorchè la dissoluzione sia compiuta, aggiungervi 15 litri di acqua e 5 chilogrammi di calce allo stato di latte. Sotto tale influenza il cuoio si trasforma in una specie di stuoia, che si passa per setaccio e che si lascia esposta umida all'azione dell'aria, fino a compiuta distruzione del tannino, per cui si richiedono da 3 a 4 settimane; si elimina la calce coll'acido cloridrico, e dopo un conveniente lavaggio si sottopongono le materie gelatinose alla cottura. 100 chilogr. di cuoio danno 90 ed anche 105 chilogrammi di colla forte.

Colle forte delle ossa. — Abbiamo già detto in sul principio che la gelatina si può estrarre dalle ossa con due differenti processi: uno di essi dà la gelatina come residuo, mentre che la parte calcare è disciolta, con altro, per contro, la gelatina viene estratta allo stato di soluzione, rimanendo quale residuo lo scheletro osseo, il quale s'impiega a sua volta per la fabbricazione del nero animale e nero d'avorio.

Estrazione mediante gli acidi. — Questa maniera di estrazione consiste nel disciogliere, col mezzo dell'acido idroclorico, i sali calcari contenuti nelle ossa, mettendo così in libertà la materia animale che non è per nulla intaccata dall'acido idroclorico diluito.

Le ossa sono costituite poco presso di,

40 per 100 di materia animale,

60 per 100 tra fosfato e carbonato di calce.

Nei 60 per 100 di sali calcari, il fosfato di calce partecipa per i quattro quinti, ed il carbonato per un

quanto saltata. L'acido discioglie il carbonato facendone sprigionare l'acido carbonico, e trasforma il fosfato basico di calce in fosfato acido solubile, appropriandosi una parte della base, e ha formazione di cloruro di calcio e tutti i sali sono per tal modo disciolti.

In pratica si è riconosciuto che non tutti gli ossi sono egualmente appropriati alla fabbricazione della colla, gli uni, per la troppa loro compattezza, sono troppo lentamente attaccati, gli altri non somministrano una proporzione di gelatina sufficiente da compensare le spese dell'operazione. Così, tutte le ossa che sono in commercio conosciute col nome di ossa grassi, sono lasciate esclusivamente al fabbricante di nero animale.

Si debbono scegliere di preferenza le sostanze ossee che offrono maggior superficie, perciò i fabbricanti di colla d'ossa adoprano quasi esclusivamente le materie prime seguenti:

1° Le ossa piccole e piatte della testa dei buoi, delle vacche e dei montoni;

2° Le ossa dell'interno delle corna de' buoi e delle vacche;

3° Le ossa delle gambe de montoni, che sono piccole e cave nell'interno, in cui, per conseguenza, l'acido penetra ben presto dopo la loro immersione;

4° Le ossa piatte delle costole dei buoi perforate dai fabbricanti di fondelli;

5° Gli ossi piccoli degli omeri dei montoni, detti *omoplati*.

Tali ossa però sono, in generale, carissime, ed il fabbricante ricorre anche bene spesso agli ossi di tutte le parti del corpo di animali diversi, traendo partito, per esempio, di tutte le ossa tagliate e rotte che arrivano gli al fabbricante di corpi grassi.

In generale, non si fa subire a tali ossa alcun trattamento preliminare, quantunque sarebbe opportunissimo di sciaquarle o di lasciarle anche in macerazione per qualche tempo in acqua fredda, affine di togliere certe materie estranee, rendendole più facilmente aggredibili dall'acido.

Il trattamento coll'acido idroclorico si eseguisce in grandi tinozze di legno, od in vasche rettangolari doppiate di piombo ed aventi una capacità di circa 2 metri cubi. Vi si versano le ossa da trattarsi con una quantità uguale di acido idroclorico a 23° B., diluito con quattro volte il suo peso d'acqua. Le ossa devono sempre essere coperte di uno strato di 2 o 3 centim. di liquido acido. È indispensabile di porre le tinozze ove si opera la dissoluzione al coperto dal sole, senza tale precauzione, si sarebbe esposti a far disciogliere anche la materia animale. Potrebbe però accadere nei paesi caldi che la temperatura elevata dell'ambiente (anche all'ombra) fosse capace di produrre il medesimo effetto, bisognerebbe, per evitarlo, allungar maggiormente l'acido.

L'ammollamento degli ossi deve essere accuratamente sorvegliato, non solo un'elevazione di temperatura, ma anche un eccesso di acido può determinare la soluzione parziale o totale della sostanza animale, con grande scapito del produttore. Se non si ponesse, d'altronde, la dose d'acido necessaria, resterebbe indisciolta una parte di fosfato di calce; in tal caso converrebbe passare le ossa in altri bagni d'acido più deboli e lasciarvele finchè si fossero ammollite convenientemente.

Quando l'operazione è ben condotta e le proporzioni ultimate adoperate, le ossa sono, in generale, abbastanza intaccate dopo dieci giorni, il che è facile riconoscere dal loro ammollimento. Si spilla allora la soluzione acida contenente cloruro e fosfato acido di calce, oltre piccola quantità di materia animale disciolta ed alcuni millesimi di cloruro di magnesio, di ferro e di manganese.

Si sostituisce un volume uguale di un miscuglio nuovo di acido idroclorico e di acqua, in cui si lasciano le ossa per altri sette od otto giorni.

Un tal maniera d'operare potrebbe invero essere più metodica, e per questo guverebbe cangiare più sovente il grado di concentrazione dei liquidi acidi, uniformandolo meglio al grado di esaurimento delle ossa.

Tratte dall'ultimo liquido acido, le ossa si lasciano sgocciolare e si passano in tinozze piene d'acqua chiara e povera il più che si può di sali, onde sceverle dall'acido rimastovi. Questa lavatura vuol essere fatta con molta diligenza, e sarebbe al certo conveniente che si potesse eseguire in acqua corrente. Non sarebbe anche fuor di luogo che la materia gelatinosa si trattasse con un ultimo bagno di acqua di calce, la quale gioverebbe di sicuro a togliere le ultime tracce di acido imprigionate nel tessuto gelatinoso.

Le acque acide sono vendute, in quei luoghi ove se ne fa ricerca, ai fabbricanti di fosforo, che traggono partito del fosfato in esse disciolto; ovvero, saturate con acque ammoniacali, costituiscono, dopo la loro evaporazione, un eccellente ingrasso.

Le ossa ammollite, dopo essere state lavate a 5 o 6 riprese e trattate, se si può, con acqua di calce o con soluzione debole di carbonato di soda, sono distese sopra un lastricato all'aria aperta, o meglio sopra un reticolato a maglie solide dove si dissecchino, tal disseccamento non è soltanto necessario onde poter ammucchiare la materia in magazzino, ma è altresì indispensabile alla buona qualità della colla.

La materia gelatinosa, preparata con tutte le cure possibili, conserva talvolta un cattivo odore, proveniente soprattutto dal grasso rancido contenuto negli ossi. L'uso di una soluzione di cloruro di calce

(spacciata) potrà in alcuni casi essere favorevole.

Per convertire in gelatina e in colla forte le ossa rammollite e decalcinate si fanno sciogliere nell'acqua bollente. Tal dissoluzione, che si opera in caldaie di lamiera o di ghisa, non può dare un bel prodotto che allorquando si abbia cura di operare ad una temperatura che s'avvicini appena ai 100° senza mai oltrepassarli. Si può soddisfare a tal condizione operando in vasi scaldati a bagno marie. Tali apparecchi si compongono di una caldaia di lamiera munita d'un doppio fondo, sotto il quale è introdotto, mediante un imbuto a chiavetta, l'acqua che deve ricevere l'azione diretta del focolare. Una valvola rotondamente colla spazio compreso fra i due fondi serve a regolare a piacimento la temperatura del bagno di acqua calda. L'impiego di caldaie a bagno mandate da un serpentino percorso dal vapore sarebbe forse il più vantaggioso, servendo il moto continuo di circolazione ad impedire il troppo lungo contatto di una parte della materia colla parete del recipiente.

La estrazione della gelatina si ottiene aggiungendo alla massa delle ossa rammollite quella quantità di acqua che è appena sufficiente a discioglierla, e ciò per non aver che a scaldare senza bisogno di evaporare. Appena la soluzione è compiuta, si lascia il liquido in riposo per qualche tempo, onde facciano il deposito, poscia si cola entro stampi di legno doppiati di portabile o di zinco. Prima di colare il liquido, l'operaio ha cura di mettere la chiavetta di scaricamento con un strofinaccio di paglia, il quale serve in certa qual maniera di filtro al liquido, rimanendo le parti rimaste indecomposte.

Talvolta si opera la soluzione gelatinosa ancora bollente in una seconda caldaia avvoltoppata da corpi cattivi conduttori del calore, e da quella, dopo alcune ore di riposo che ne favoriscono la chiarificazione, si cola negli stampi.

Estrazione mediante il vapore d'acqua. — Abbiamo già detto anteriormente come a Papin, per il primo fosse venuto in mente di estrarre la gelatina dalle ossa mediante l'acqua scaldata a temperatura molto elevata in apparecchi a pressione, e come i tentativi rimasti sterili di quel uomo illustre siano poi stati ripresi, con esito migliore, da altri sperimentatori, gli studi dei quali avevano alfine condotto ad un metodo di produrre la colla soffiamentemente pratico e lucrativo.

Il primo apparecchio industriale che a siffatto scopo fu impiegato, e che si trovava forse ancora oggidì in alcune fabbriche del mezzogiorno della Francia, si componeva, infatti, di caldaia metallica, munita di un foro ad uomo pel caricamento e lo scaricamento delle ossa, di una chiavetta per l'uscita della soluzione gelatinosa, e di una valvola di sicurezza, l'estrazione della gelatina operavasi sotto una pressione di circa tre atmosfere.

Un siffatto dispositivo non era nè comodo, nè vantaggioso. Avanti tutto, con quest'apparecchio non potevasi avere un lavoro continuo, e richiedevasi assai un tempo considerevole prima che la caldaia fosse raffreddata ed un uomo potesse penetrarvi per estrarne le ossa rammollite, d'onde una considerevole perdita di tempo ed un consumo inutile di combustibile. Il prodotto inoltre, non era capace, il più delle volte, di rapprendersi in gelatina, era più o meno intensamente alterato per la troppo elevata temperatura subita, e possedeva odore empireumatico ed ammoniacale.

Il D'Arcet, che aveva attentamente osservati questi gravi inconvenienti, propose, nel 1817, un apparecchio che non tardò ad essere generalmente adottato e che diede una considerevole estensione all'industria della colla di ossa. Nell'apparecchio primitivo, come sopra fu detto, l'acqua, il vapore e le ossa erano contenute in uno stesso recipiente chiuso che scaldavasi a fuoco diretto. D'Arcet riconobbe ben tosto il vizio d'una tale disposizione, ed attenuò di rendere l'apparecchio produttore del vapore indipendente affatto da quello in cui dovevasi operare la trasformazione delle ossa in gelatina.

Il processo di D'Arcet, che, modificato soltanto nei suoi particolari, è quello stesso che oggidì si impiega, consiste nel sottoporre le ossa preventivamente frantumate ed introdotte in un cilindro di lamiera metallica, all'azione del vapor d'acqua portato ad una temperatura non superiore a 106°. Questo cilindro di lamiera metallica contenente le ossa è a sua volta chiuso in un cilindro di ghisa abbastanza solido da resistere alla pressione che deve subire. Il cilindro è disposto verticalmente, la sua parte superiore è munita di grossa apertura a foro ad uomo, che si chiude ermeticamente con una piastra, e per cui si introduce e si toglie il cilindro di lamiera metallica. I due cilindri hanno ordinariamente un metro di altezza e circa 35 centimetri di diametro. Si può in ciascuna operazione sottoporre a trattamento 35 chilogrammi circa di ossa in frantume.

Un generatore di vapore, non dissimile da quelli generalmente usati, comunica per mezzo d'un tubo colla capacità interna del cilindro di ghisa, e conduce il vapore in contatto delle ossa. Questo tubo va munito di una chiavetta, per cui si può regolare a piacimento l'afflusso del vapore e la durata dell'operazione. Un termometro introdotto per la sua parte inferiore nel cilindro serve ad indicare all'operaio la temperatura dell'interno di essa.

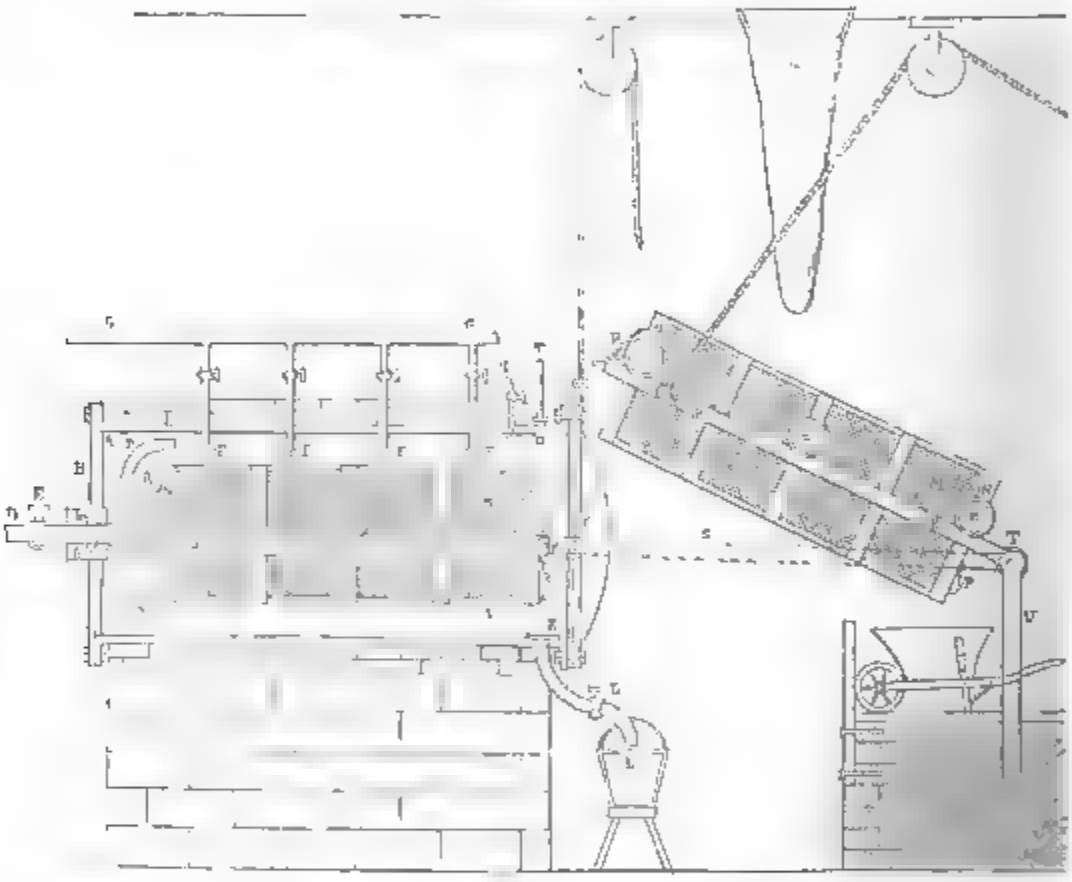
Il vapore che si fa arrivare dal generatore nell'interno del cilindro d'estrazione investe le ossa, ne penetra i meati più profondi, scioglie prima la materia grassa, ed, esercitando poscia la sua azione sul tessuto cellulare, determina la sua trasformazione in gelatina. Questa, disciolta immediatamente

ne l'acqua del vapore condensato, con verso la parte inferiore del cilindro, e di qui esce per un'apertura che vi è praticata. Compiuta l'operazione, si chiude l'entrata del vapore, si toglie la piastra dalla parte superiore del cilindro e se ne estrae il paniere contenente le ossa esaurite.

L'apparecchio che abbiamo descritto s'appresta abbastanza, sia per la piccola che per la grande produzione, avvegnachè non occorra, in quest'ultimo caso, che di moltiplicare a norma del bisogno il numero dei cilindri. Tuttavia il D Arcet stesso modificò ancora il suo apparecchio primitivo in modo da renderlo anche più appropriato alla grande produzione industriale, la semplicità della sua costruzione, l'importanza che ha già assunta presso di noi l'industria della colla, ci consigliano a darne una succinta descrizione.

La fig 123 rappresenta uno spaccato verticale di tutto l'apparecchio. A A è un grosso cilindro di ghisa disposto orizzontalmente entro un forno a bella

Figura 123.



posta costruito; due porte mobili servono a chiudere le due estremità di questo cilindro; la piastra B, che si tien fissa a sito mediante chiavarde, ne chiude l'estremo posteriore, ed il coperchio convesso C l'estremo opposto. La piastra B è forata nel centro per dar passaggio al tubo D, che partendo dal generatore conduce il vapore nel cilindro e lo distribuisce nell'interno ramificandosi in quattro bracci. Questo medesimo tubo passa a traverso di una scatola stoppata e va munito di una chiavetta E, la quale serve a regolare l'afflusso del vapore. Il coperchio anteriore C offre nulla di particolare, se ne togli un piccolo gancio che si osserva sulla sua parte superiore e per cui lo si solleva all'occorrenza mediante una corda, come lo dimostra la figura.

Sullo stesso cilindro A A sono poi ancora praticate 1° quattro aperture F F F F, le quali danno passaggio a quattro tubi, muniti ciascuno di chiavetta e terminanti nell'interno del cilindro con un rigonfiamento bucherato a guisa d'inaffiatoio, 2° un'altra apertura munita d'un tubo e chiavetta H, il quale serve allo scaricamento del vapore ed a far cessare ogni tensione nell'interno del cilindro al istante di aprirlo, 3° un'apertura pel passaggio d'un termo-

metro T, d'un'altra apertura infine per l'uscita del liquido gelatinoso di mano in mano si raccoglie nel fondo del cilindro.

Le quattro ramificazioni del tubo G G sono destinate ad inaffiare le ossa di quando in quando ed a brevi intermittenze con un getto di acqua fredda, operazione che il D'Arcet ebbe a riconoscere utilissima per assicurare al prodotto tutte le qualità necessarie.

Il cilindro è disposto in dolce pendenza verso la porta anteriore del forno, onde favorire lo scaricarsi del liquido pel tubo a chiavetta L nella secchia I.

Nell'interno del cilindro s'introduce un paniere MM in forma di parallelepipedo, il quale si compone d'una ossatura di ferro ricoperta d'una rete dello stesso metallo, tre assi munite di ruote di ferro N N N traversano ad ugual distanza fra di loro il paniere, per cui questo diventa come una specie di carretto che corre sui regoli O O, infissi entro le pareti interne del cilindro. Mediante siffatta disposizione vien resa facilissima l'uscita e l'entrata del paniere nel cilindro. R R sono due ganci, di cui vedremo benissimo lo scopo, Q una molla d'arresto per impedire l'urto del carretto contro il tubo addattatore del vapore, e P una delle due maniglie di cui va munita la faccia anteriore del carretto, e per cui l'operaio può facilmente spingerlo o trarlo fuori dal cilindro.

Onde rendere poi sempre più facile il maneggio del carretto indicato, è stabilito in faccia al forno un congegno speciale, ma semplicissimo e facile da comprendere.

Due regoli di ferro sono solidamente congiunti tra di loro con tre traverse, in modo che ne risulti come un robusto telaio, il quale, imperniato nel punto T della colonna U, si muove in un piano verticale. All'estremo opposto i due regoli sono terminati da due grossi ganci, i quali, essendo il telaio in posizione orizzontale, s'incastrano in una specie d'occhielle di cui va munita la estremità anteriore dei due regoli infissi nell'interno del cilindro, ne risulta quindi un sistema continuo e solidale, per cui il carretto può essere interamente tratto fuori dal cilindro ogni volta che si tratta di caricarlo o di scaricarlo, una sprangbetta uncinata R, infissa a cerniera sulla armatura del paniere, ferma questo saldamente sulla traversa posteriore del telaio, tenendovelo a sito anche quando occorre di inclinarlo. Per tale ultimo bisogna il telaio è munito su ambedue i suoi lati di un orecchione V, attorno a cui si avvolge l'estremità di una corda, che passa per una puleggia infissa nel soffitto e che un operaio maneggia mediante un verricello.

Per caricare il paniere l'operaio tralla la porta C del cilindro, abbassa il telaio e lo fissa per ganci R alle estremità dei regoli O O, ed afferrato il paniere per le maniglie P, lo trae fuori tutto quanto dal cilindro, allora, assicurato il paniere al telaio mediante la sprangbetta R, fa girare tutto il sistema sul perno T, sollevandone l'estremo opposto fino a che la linea S S faccia un angolo di 45° circa coll'orizzonte in tal posizione l'estremo sollevato del paniere corrisponde ad un apertura praticata nel soffitto e che va munita di una manica X, si toglie il coperchio scorrevole che chiude questo estremo del paniere, vi s'introduce la manica e vi si fa cadere per essa dal piano superiore la quantità d'ossa che si vuole sottoporre al trattamento. Rimessa a sito la porta scorrevole, si riabbassa il carretto e si fa scorrere il paniere nell'interno del cilindro, che a sua volta si chiude abbassando la porta C. Si apre allora la chiavetta E per cui entra il vapore, e si incomincia così un'operazione.

Durante il primo periodo, il grasso delle ossa sgocciola insieme coll'acqua di condensazione, e questo liquido conviene si raccolga a parte. Viene in seguito la soluzione gelatinosa che si riceve in recipienti speciali di capacità relativamente piccola, come si rileva in L' della fig. 123, e che di mano in mano sono riposti del liquido si riversano in una vasca apposita, tenuta in sito fresco. Se la quantità d'acqua somministrata dal vapore condensato non è sufficiente per dare una soluzione del voluto grado di densità, si apre la chiavetta del tubo ad acqua fredda, operazione che è di capo d'attendere di fare di quando in quando, perchè, come abbiamo detto, contribuisce di molto al buon andamento del lavoro ed alla buona qualità del prodotto. L'esperienza ha dimostrato che la soluzione si trova nelle migliori possibili condizioni quando, ad esaurimento totale, si ottengono 900 litri di liquido per 60 chilogrammi d'ossa.

Si bruciano 30 chilogr. di litantrace per 500 litri di soluzione gelatinosa.

L'esperienza ha, d'altra parte, dimostrato che da 100 chilogr. d'ossa si ottengono in media:

Gelatina	chil.	28,204
Grasso	»	7,216
Residuo usato per la fabbricazione del nero animale .	»	64,580
Totale,	chil.	100,000

Quando l'operaio giudica compiuta l'operazione, chiude la chiavetta E, e, sollevata la porta anteriore del cilindro, ne estrae il paniere onde scaricarlo.

Si comprenderà di leggieri come si possano moltiplicare a piacimento i cilindri in uno stesso forno, regolando il loro numero in modo da poter avere un lavoro continuo.

Tralasciamo di descrivere alcuni altri apparecchi pure in uso nell'industria della colla ricavata dagli ossi, ma che, oltre al non essere gran fatto diffusi

dei già descritti, non offrono nessun maggior interesse riguardo all'economia della produzione.

Qualunque sia l'apparecchio, è della più alta importanza di non protrarre l'azione del vapore oltre il tempo necessario, e di non oltrepassare il limite di temperatura che abbiamo detto essere di 100°. Una temperatura troppo elevata e troppo lungamente protratta indurerebbe la formazione di prodotti ammoniacali e la gelatina riuscirebbe più o meno bruna ed alterata.

Un'altra cura, che è d'uopo usare sempre nella estrazione della gelatina dalle ossa, è quella che riguarda la nettezza degli apparecchi, senza la quale si corre rischio ad ogni momento di provocare una fermentazione putrida.

Il liquido gelatinoso, che si estrae dalle ossa cogli apparecchi ora descritti, contiene, d'ordinario, da 40 a 45 grammi di gelatina per ciascun litro. Se ne favorisce la chiarificazione coi mezzi che abbiamo già indicati, e se ne opera poscia la concentrazione a bagno maria onde acquisti la densità necessaria per rapprendersi col raffreddamento.

L'evaporazione del liquido gelatinoso è operazione la quale richiede sempre molta diligenza, e che va soggetta a molte perpezie quando non è fatta nelle volute condizioni. Dapprima è necessario che la temperatura del forno non sia troppo bassa, per non prolungare oltre un certo limite il periodo, nè evitare così una troppo continuata azione dell'aria sulla colla. D'altra parte, la temperatura non vorrebbe neppur essere troppo elevata, per non alterare la materia e nuocere alla sua purezza ed alle sue qualità. Si deve evitare l'impiego di caldaie profonde, in cui la pressione idrostatica favorisce un eccessivo innalzamento di temperatura negli strati inferiori del liquido.

Le ossa che hanno servito alla preparazione della colla forte col metodo ora descritto contengono ancora sufficiente materia minerale perchè se ne possa ancora trarre utile partito nella fabbricazione dei neri decolorenti. D'Arcet afferma che in esse trovasi ancora il 10 per 100 di materia animale che sfuggì all'azione del vapore acqueo. Quanto alla materia grassa che si estrae insieme coi primi prodotti della operazione, è superfluo l'accennare come possa trovare il suo impiego in diverse industrie e soprattutto nella fabbricazione dei saponi e delle pomate ad uso di profumerie.

Delle ultime operazioni occorrenti all'approntamento della colla. — La gelatina, sia che provenga dal trattamento delle sostanze membranose, sia da quella delle ossa nei varii modi che abbiamo indicati, richiede ancora onde essere convertita in quel prodotto commerciale che chiamasi *colla*, tre distinte operazioni: il *colamento negli stampi*, il *taglio*, la *disseccazione*.

Colamento. — Su tal proposito non abbiamo gran cosa da aggiungere a quello che si è già detto trattando della colla ottenuta per ebollizione delle materie cartilaginose e membranose. Le forme o stampi nei quali si versa la colla sono rettangolari, alquanto allargati alla parte superiore, e di tale lunghezza e larghezza da comprendere un numero esatto di volte le dimensioni di una lamina di colla in istato gelatinoso. Si collocano tali stampi orizzontali affinchè la colla abbia uguale grossezza per tutta la sua estensione, dopongono in un luogo fresco e vi si getta la colla per un foro attraversato da una tela metallica.

Taglio. — Quando la colla è rappresa (ciò che si ottiene più o meno sollecitamente secondo le condizioni di temperatura dell'ambiente) si portano gli stampi nel seccatoio, ove l'operaio servendosi di una lamina di coltello bagnata ne distacca i pani, che colloca in ordine sopra una tavola ancor essa bagnata.

Questi pani hanno, appena estratti dallo stampo, circa 0m,20 di lunghezza, 0m,08 di larghezza e 0m,15 di profondità, e devono essere tagliati in fogli sottili (4 millimetri di grossezza per le più).

La divisione dei pani in lastre si eseguisce una volta esclusivamente con un arnese semplicissimo, composto di un filo di ottone molto sottile, teso alla parte inferiore d'una specie di piccola telaio formato da tre regoletti di legno uniti ad angolo retto, essendo il quarto lato del rettangolo formato dal filo metallico. Questo telaietto scorre nelle scanalature di un altro telaio, il quale non ha per esso che tre soli lati solidamente riuniti. Il filo d'ottone scorre all'esterno del secondo telaio, e si può condurre a quella altezza che si vuole, alzando od abbassando il telaietto di cui fa parte nelle scanalature dell'altro telaio, che deve poggiare sopra un piano orizzontale, basta allora far scorrere il telaietto in guisa che il filo incontri la colla, perchè questa venga tagliata regolarmente.

La legislatura si fa con di una scatola di bronzo a fondo mobile, il quale si può abbassare o innalzare a piacimento e nell'esatta misura che si richiede, mediante una vite micrometrica. Si colloca in questa scatola il pane di gelatina da dividere e si muove colla vite il fondo dell'apparecchio finchè la sommità del pane oltrepassi gli orli superiori della scatola di quel tanto che corrisponde alla grossezza che si vuol dare ai fogli di colla, poscia col mezzo d'un filo di ottone teso, che si fa scorrere sopra due orli paralleli delle facce della scatola, si taglia e si asporta quella parte del pane che sovrasta agli orli indicati. Si alza ancora il fondo di una medesima quantità, che di nuovo vien tagliata, e così di seguito fino a che tutto il pane sia diviso.

L'ultima lastra, d'ordinario, si mette a parte per essere rifusa, giacchè non contiene tutta la materia

entrare che si cuce disposta nella stampa dopo il gatto.

Diremo ancora di un apparecchio per dividere la colla che fu immaginato dal fabbricante Pelier di Parigi, e che sopra tutti gli altri ha il singolare vantaggio di dividere d'un sol tratto tutte insieme le gole.

Il Pélier mette i suoi pezzi di colla in un canale di legno, le cui facce sono a scarpata e servono a tenere stretto lateralmente il pezzo al momento del taglio. Un telaio di ferro portante 22 lamine taglienti, disposte a convenienti distanze, può scendere sopra uno di essi sino che gli serve d'asse e cadere, all'occorrenza, nel pezzo di gelatina in modo che le lamine trovino parallele alle pareti del canale in cui è stretto il pezzo, il quale trovasi perciò diviso in 23 fogli. Se resta il coltello si ripiegano ad esterno le parti del canale che comprimevano il pezzo e che si aprono a cerniera, ed i fogli si trovano liberi. Con questo apparecchio un operaio può tagliare da 120 a 130 000 fogli nello spazio di 5 o 6 ore.

Dissecamento. — Quando è fatto fra tutte le operazioni, si può risalire pel fabbricante di colla. Il più piccolo cangiamento di temperatura, un disordine atmosferico qualunque può arrecargli alterazione più o meno profonde, soprattutto nei primi giorni della sua esposizione all'aria. Se chiara per rimedio a molta di temperatura può accadere che la gelatina, ammollendosi, si sforni sulla rete e talvolta passi a traverso le maglie e attacchi alle fila che ne restano avvolte e non si possa staccarnela che immergendola in acqua bollente. Se sopraggiunge un gelo, l'acqua, congelandosi nell'interno dei fogli, li rompe in maniera e bisogna assolutamente rifarli, altrimenti non si potrebbe vendere. Una leggiera nebbia può produrre una colla, senza da parte, una grande alterazione, l'acqua che vi si condensa alla superficie e ingenera una muffa che penetra nell'interno in parte molto umida e è con che la colla è *pentiggiata* [illegible] perdita di materia e di valore, e sovente è d'uopo rifondere tutto quanto. Un uragano può alterare la colla, se quando è appena colata sopraggiunge che quando sta sulla rete. Un vento troppo secco e caldo la fa dissecare tanto rapidamente che si rimane fessa e screpolata. Si possono fino ad un certo punto evitare gli effetti delle troppo rapide metamorfosi atmosferiche chiudendo nell'occasione tutte le persiane del seccatoio, tale precauzione è però quasi sempre inutile se il tempo non si rimette al buono. È d'uopo dunque scegliere la stagione adatta al lavoro, due soltanto convengono, l'autunno, cioè e la primavera ed insegna arrischiare di avvicinarsi troppo al estate e al inverno.

Il seccatoio è una spaziosa camera, ovvero una semplice grande tettoia con le quattro facce o pareti fatte in guisa di persiane, una tale disposizione ha per scopo di favorire il rinnovarsi dell'aria e la corrente di essa, onde rendere più pronto che si può l'essiccamento della colla. Il interno del seccatoio è munito di grandi cassetti di legno su quali si dispongono i telaietti a rete nella parte inferiore le tavole di colla. Una parte stanno le tavole con tutti gli strumenti necessari al taglio dei pezzi di cui abbiamo già parlato.

A mesura che i fogli di gelatina sono tagliati, un operaio li prende con una forca destinata e li colloca gli uni accanto agli altri sulla rete di un telaietto che sta vicino alla tavola e quando, questo carico, lo porta e lo mette nel cassetto, riporta la stessa cosa sopra un altro telaietto e così continua fino all'esaurimento dei pezzi.

Quando si dispongono le lastre di colla sulle reti, esse possiedono già sufficiente consistenza da non passare a traverso alle maglie, ma è però sempre abbastanza molle da ricevere l'impronta dei fili, che conserva anche secca.

Quando la colla è secca sulle reti, conserva tutto a tutta mollezza, che non si può mutare se ammorbidita, si interna quindi la sua essiccazione in una stufa riscaldata artificialmente. Questo mezzo di dissecare la colla è soprattutto necessario nel tempo umido.

Quando vengono tratte dalla stufa le lastre di colla hanno una superficie appannata, ed atta a ciò, stando nel seccatoio, si coprono talvolta di una polvere bianca che aderisce alla superficie e potrebbe farla rigettare dai consumatori. Per dare alla colla secca più bella apparenza bisogna *lustrarla*. Si rompe a tal fine di acqua calda una porzione [illegible], vi si immergono ad una ad una le lastre di colla e si strofinano fortemente con un abbondante bagnato d'acqua bollente. Si dispongono [illegible] sopra graticci, che si portano di nuovo nella stufa se il tempo non è ben asciutto. In un giorno la colla perde tutta l'acqua onde venne bagnata ed è allora solamente che può essere messa in commercio.

Caratteri fisici delle buone colle. — Poco colorite, semitrasparenti, cogli orli un poco ondulati e rugosi, di spezzatura molto tenace, poco igrometriche, non si rammollissano non tempo umido, si gonfiano molto nell'acqua fredda, senza disciogliersi, sciolte a bagno maria danno un liquido denso, tenace e molto attaccaticcio. Volendo giudicare le colle un po' esattamente e ardire alla loro relativa forza di adesione si dà che le migliori sono quelle che sostengono un maggior peso quando sono poste fra due dischi di ferro, caricando l'esterno di questi, mediante un piatto di bilancia, non si pesa sempre crescendo. In alcune arti gli operai rifiutano le colle troppo forti, quantunque rendano i lavori più solidi perchè, seccandosi troppo presto, non lasciano loro tempo bastante da incollare e manipolare insieme le parti del lavoro.

Applicazione ad usi delle colle forte. — È quasi superfluo che io cerchi di dimostrare l'importanza delle colle per le industrie e le arti. Forte del bisogno e dell'abusata, quasi delle carne dipende dalla pittura a guazzo, dei lavori di cuoi, dei cappelli ecc. e dal fabbricazione di bende impermeabili ne consumano quantità enormi, le quali può fare senza impiegare nella chiarificazione dei vini, nella fabbricazione delle gelatine alimentari, nell'apparecchio dei tessuti e nelle cartiere. Serve alla fabbricazione delle emulsioni farmaceutiche, degli emplastri adesivi, della carta dorata, dei fiori artificiali, delle perle false, è premiata per la galvanoplastica, come materia da prendere impronte e da far modelli, al fotografo offre il mezzo di dar un lustro inimitabile alle stampe fotografiche su carta, trasmette a diverse maniere colorate, impiegata nel a mutazione dei vari disegni oppure a vista sopra crinoline bagnate dapprima non fissa di bue perchè non si adatta, e se ne ottengono lamine sottilissime elastiche solide, trasparenti come il vetro, e che per tale proprietà chiamasi appunto *carta vetro* o *carta gelatina* prodotto elegantissimo, che serve per a far prove e controprove di disegni, incisioni, stampe, immagini di santi, ecc. ecc. da suggellare, buste per confettari, carte d'indirizzo e di visita ecc. È ancora mediante la bella colla di Fiandra e non quella di Germania che si ottengono le preparazioni gelatinose trasparenti come il cristallo, e che si servono in fotografia colorata e in stampa. La gelatina alimentari si fanno con una discreta dose di colla di Fiandra addizionata di succhero, di sempre e di liquori spiritosi da 7 ad 8 grammi in volume da 5 a 6 in inverno bastano per dare a 100 grammi di liquido la consistenza gelatinosa. I confettieri ne usano frequentemente nella gelatina di pesce di pero di rhoa di tamporin ecc. per renderlo più sodo. Mescolata ad un quarto circa del suo peso di glicerina, come ha proposto Puscher la colla perde la troppa sua fragilità difetto che la rende impropria a molte applicazioni e può servire allora per le verniciature di cuoi e delle pelli per fabbricare una materia elastica da fare giochi, da lucidare sulla carta le tracce di grafite e per altri consimili lavori per cui era necessario prima il cuoio. Si compone un accordione composto elastico, atto impermeabile nella fabbricazione degli strumenti di fiato, mescolando insieme buona colla di Fiandra con grande glicerina e gesso e si prepara finalmente colla maniera indicata dal Puscher i rulli o cilindri che usano gli stampatori ed i litografi per dar l'inchiostro ai caratteri da stampa ed alle pietre litografiche.

Si adoperava una volta la colla di pesce, ed ora si sostituisce con grandissima economia la colla chiara di Fiandra o la gramigna per rendere un servizio importantissimo alla marineria ed agli arsenali marittimi in un senso, soprattutto in questi ultimi tempi, mostrata la necessità di un mezzo trasparente flessibile da sostituirsi al vetro ed alla gomma di sorno per munire le invetriate una tela fissa applicazione è dovuta al francese Rochon e consiste nell'intonacare di colla certe tele metalliche di maniera che ne rimangano coperte fino a ricoprirle tutte le maglie. A tal fine si prepara una soluzione gelatinosa di colla usando tutte le precauzioni necessarie ad impedire che si solidifichi e immergono in questa soluzione le tele metalliche e estraggono lento e si lascia che la colla si raffreddi e si consolidi sopra di esse poi si immergono di nuovo e si ripetono queste immersioni finchè non ottenuta la convenienza grossezza. Tutte le maglie della tela metallica rimangono in tal guisa entrate e tutti i fili ricoperti di gelatina ne ne vernice per ultimo, la superficie per difenderla dall'umidità.

Colla di pesce trasparente. — La colla di pesce, preparazione detta è una sostanza animale bianca, secca, tenace, semitrasparente configurata in varie guise e composta di membrane aggrinzite.

È poco attaccata all'aria, e quasi insipida. Immersa nell'acqua bollente si gonfia si rammollisce, si separa in lagni membranosi, sciogliendosi in gran parte nell'acqua bollente e freddando si rappiglia in gelatina tremolante. La colla di pesce è formata, come già abbiamo detto altrove, di gelatina animale quasi pura e per conseguenza ne possiede le proprietà, se non è lunga come la colla forte, ciò dipende dal suo tenore idrico ed elastico. Si distingue la colla di pesce dalla gelatina ordinaria per la traccia di organizzazione che vi si distingue quando si osserva con un buon microscopio, ma secondo Bondrement, si distinguono completamente quando si la bolliva per qualche tempo nell'acqua, ed allora non differisce dalla gelatina ordinaria se non pel suo maggior grado di purezza.

La colla di pesce si prepara colla vescica natatoria delle diverse specie di *acipenser* e soprattutto coll'*acipenser sturio* (storione comune), coll'*acipenser ruthenus*, coll'*acipenser huso* e coll'*esturus*, comuni nel Volga e negli altri fiumi che sboccano nel Mar Nero e nel Mar Caspio.

Per preparare l'ittocolla in quella parte della Russia e specialmente ad Astrakan si immergono nell'acqua le vesciche estratte dai pesci sovraindicati, togliendo loro la pelle esterna mondandole da sangue e rammollendole colla mano dopo averle chiuse in una bacinella dopo ciò si lavano in piccoli cilindri, con la di ordinario la forma di lira e di cuore oppure si appiattiscono in lastre che si fanno poi essiccare all'aria ma difese dai raggi del sole.

In alcuni paesi della Moldavia adottano un altro metodo si tagliano in piccoli pezzi le pelli, le membrane, gl'intestini e la vescica aerea delle storione,

si mettono dapprima nell'acqua tepida, poi si fanno bollire lentamente. Si stende su tavole nettate la gelatina così ottenuta, si dissecca, ed acquista così l'apparenza della pergamena; questa, a sua volta, si rammollisce poi quasi sempre con un po d'acqua e si ritaglia in cordoni oppure si conforma in tavolette sottili. Tale specie di colla è però in commercio poco stimata.

Secondo Pelline, gli Anotici mondano le vescichette natatorie degli storioni, poi le sospendono all'aria per farle un poco macerare, indi le gettano in una caldaia d'acqua bollente, lasciandovele finchè vi si sciolgono, allora le traggono, le mettono nell'acqua fresca e le rassodano in forma di pezzuole fecaccia. Questa colla, più facile a distogliersi della prima, è in commercio col nome di *colla in tavola*.

Gli abitanti della Lapponia preparano pure una buona colla di pesce mangiando la pelle dei pesci persici, che è molto grande ed abbondante in quelle regioni. Sembra che la vescica natatoria dei merluzzi, se fosse convenientemente preparata, potrebbe fornire una buona colla di pesce. Infine, si può dire che quasi tutte le vescichette natatorie e le parti membranose delle varie specie di pesci che abbondano nei fiumi e nei laghi possono fornire una buonissima colla, se ne ottiene, per esempio, di purissima mediante la vescica aerea del carpo comune.

La colla di pesce si fabbrica in Russia, in Olanda, in Germania, in Inghilterra e nella Guiana francese. La Russia però è quella che ne somministra la più grande quantità, che manda soprattutto sui mercati dell'America. La colla di Cayenna è in sapere ricercata pel suo più basso prezzo, infatti, mentre il prezzo della colla di Russia è di circa 45 lire il chilogr., la colla di pesce di Cayenna costa in media da 14 a 15 lire.

Si distinguono in commercio: 1° la colla di Russia, che è la prima qualità; 2° la colla di Cayenna, che arriva in pezzi grossi come la mano, oppure in fogli, ed in grandi e piccoli cordoni; 3° la colla in libri od in tavolette, preparata in Inghilterra ed in Olanda cogli intestini dei merluzzi; 4° la colla in filettucce, chiamata *colla di topo*, fatta per lo più colla vescica natatoria del merluzzo.

La colla di pesce viene specialmente ricercata in oggi per dare il lucido e la consistenza alle stoffe e nastri di seta, alle garze, ecc., per montare le pietre fine e per la sistemazione delle perle, per l'applicazione dei colori minerali e delle tacche sopra i tessuti, e nella fabbrica dell'albumina, per collare i frammenti di porcellana e di vetro. Una volta era essa sola che si usava per la chiarificazione delle diverse bevande alcoliche e per la preparazione delle gelatine alimentari; ma ora vi si sostituiscono con economia le belle qualità di colla di Fiandra, come naturalmente abbiamo indicato. I fabbricanti di perle artificiali usano la colla di pesce per incollare l'essenza d'Oriente entro i globuli di vetro che formano tali perle. I Turchi incastonano i loro gioielli con questa colla, disciolta nell'alcole carico di resina ammoniacale. Tale incastonatura, solidissima, rimane trasparente anche dopo essersi seccata.

Colla ai materiali. — Chiamata anche colla dei pittori, non è altro che una soluzione di gelatina che si abbandona concentrata al calore da rapprendersi col freddamento in una massa gelatinosa alquanto soda. Trovasi di ordinario preparata presso i mercanti di colori. I quali adoperano nella sua fabbricazione le pelli dei conigli, i vecchi guanti, i frastagli di pergamena ed altre consimili materie. È adoperata soprattutto dai pittori di fabbriche pel *guazzo*. In certi paesi si fabbrica sovente colla con orecchie, teste intiere, code ed in generale con tutte le parti cartilaginose dei grandi pesci senza squame, come i delfini, i pesci cani, le seppie, i lupi marini, le balene ed altri cetacei.

COLLE DIVERSE (*chim. tecn.*). — Daremo complessivamente in questo articolo le maniere di preparare colle a composizione assai eterogenea per qualità e natura differente, adoperate in più usi dalle industrie per lo scopo di collegare insieme pezzi diversi, di carta, di legno, di vetro, di porcellana e d'altre stoviglie, nell'intento che rimangano saldati con più o meno di tenacità e resistano agli sforzi che si facciano, accidentalmente o per volontà, di staccarli di nuovo.

Colla di pasta, colla di farina, colla di amido. — Si fa con acqua e farina, e per lo più si aggiugne la farina di frumento già usata, perchè di prezzo minore, o quella di segala, le quale farine non colla che, oltre al costo meno elevato, possiede la singolarità di disseccarsi più lentamente che non quella di farina di frumento. Si comincia a stemperare la farina in poc'acqua, acciò non si formino dei grumi, e quando la mescolanza è composta si aggiunge altra acqua, tanto che basti per averne una poltiglia chiara. Si pone a bagnolo caldo entro tegame o pentola di terra, o recipiente di latta o di rame stagnato, e si va mescolando di continuo con spatola di legno per agevolarne la cottura uniforme, ed impedire che non si attacchi al fondo e non abbruci. La materia si addensa già verso i 75° e piglia il massimo della consistenza a 100°. Si danno due o tre bollori, e la colla è fatta. Altri preferiscono, dopo la prima stemperazione, di aggiungervi acqua bollente, perchè, così congiungendo, si cuoce in più breve tempo, si rischia meno di abbruciarla sul fondo e dura più brevemente la manipolazione.

Per essere certi che nulla succeda d'inconveniente si preferisce di operarne la cottura al bagno maria.

Secondo serve unicamente per incollare nelle legatorie dei libri, per la tappezzeria di carta e pei lavori

di cartone, col tempo e accumulano su in lunghe strade, ed è cosa da vostra ed anche dei cani, perciò taluno ha consigliato di unirle qualche sostanza preservatrice ed insecticida, cioè un po di solfato di rame o di sublimato corrosivo, od anche di arsenico bianco. Ma è pratica da non seguire in ispecie quando si tratti di composti mercuriali od arsenicali, stante il pericolo che per un accidente qualsivoglia non fosse mangiata o da un lattaiolo o da qualche animale domestico, e non producesse un avvelenamento accidentale.

Colla animale. — Usano i Cinesi di preparare una pasta di colla economicamente la quale potrebbe essere adottata dai nostri cartonai e legatori in cambio di quella di pasta comune, con vantaggio di spesa e risparmio considerevole di farina. Stando ai dati forniti dal signor Hooks, che dimorò a Canton, si potrebbe compiere nella maniera seguente:

Si prendono 5 chilogrammi di sangue di bue e 300 grammi di calce viva, e si ne fa una mastricatura che ha la consistenza e le qualità della colla di pesce, ma che si conserva sui calori estivi non più di metà ed otto giorni circa, onde è necessario di rinnovarla ogni ottimana. Quando si deve usare si diluisce con un poco d'acqua.

I Cinesi e i Giapponesi fanno anche una buona colla col fiore di farina del riso che stemperano in acqua fredda, e la espongono per breve tempo al fuoco. Ne risulta una colla delicata e solida, secondo le qualità di quella di pesce, utilizzata per incollare la carta, come protetto di carbonato e simili. Una dose di colla mescolata con grasso od argilla ne fanno una composizione duttile, che leggesi a bassa, bianchissima, lavori di ornamento, e che dopo essere rimasta molto gradevole alla vista e di lunga durata.

Colla di fecola colla per tessitori. — La fecola della castagna è lodata la proposta da Vergnaud-Romagnesi per formare colla, usata in ispecie per l'apparecchio delle tele di lino e di canapa. Riducesi in pasta le dette castagne, quando sono fresche, od in farina quando secche, la pesta per estrarne di crusca, indi nell'acqua acidulata coll'acido solforico (100 parti di acqua ed 1 parte di acido solforico), raccogliesi la fecola depositata dall'acqua, la lava prontamente con acqua e la secca all'ombra. In questo stato è ottima per preparare colla da incollatura.

Colla di fecola, resa agglutinativa col mezzo degli acidi. — Colla fecola di commercio l'armentier di Lunéville compone una colla che a suo dire supera quella di amido ed agnagine per 4, quella di gelatina pura. A tale oggetto piglia la fecola commerciale e la stempera nell'acqua, aggiungendo 500 grammi di acido solforico, ovvero 600 gr. di acido cloridrico per 100 chilogr. del misto liquido di fecola ed acqua. Si lascia deporre la materia fecolosa, si decanta la parte acquosa, si mette a sgocciolare la fecola finchè sia alla sodezza voluta, per metterla indi nella stufa ad asciugare in modo che non contenga più di 8 a 15 per 100 di acqua. Fecola a tal punto rimane bianca, pulverulenta, simile nell'apparenza alla fecola comune, e dalle migliori qualità perchè mantiene le facoltà agglutinative di cui è capace.

Durante l'asciugamento, il blando calore della stufa opera sull'acido rimasto adherente ai granuli per deporre l'invoglia esterna e disgregarla nell'acqua bollente senza che la disfacia e converta in zucchero, di modo che, quando si fa la colla, se ne ha un prodotto chiaro e liquido, che è mescolato coll'indice. Qualora il calore fosse protratto più minuti, l'acido agirebbe di troppo e trasformerebbe parzialmente la fecola in destrina e glucosio, con che perderebbe di forza. Di fatto la colla di fecola, derivante dalla Germania, perchè tutta cogli acidi come quella di l'armentier, ma secondo il calore più prolungato, possiede rassomiglianza minore e solubile parzialmente nell'acqua fredda (quella di Parmentier non lo è) e si conserva di vista con mezzo dell'indice.

Colla di farina, resa agglutinativa dagli alcali. — Calvert e Lowe in cambio degli acidi si giovarono degli alcali per accrescere la potenza agglutinativa della fecola e conseguirono i due processi seguenti.

Pel primo processo si prendono 40 litri di acqua, 6 chilogr. di farina ed 1 decilitro di soda caustica liquida che segna 70° all'areometro. Si fa scaldare ogni cosa a fuoco diretto, ovvero col vapore, gradatamente fino alla bollitura, e si continua l'ebollizione per mezz'ora, sempre agitando. Indi si tolgono per estratto di tela di rame, di trenta fori per centimetro quadrato. Così facendo e valendosi del vapore per lo scaldamento, si ottengono da 60 a 65 litri di colla che si può conservare con mescolarvi da 32 a 33 gr. di nitrato di tremantina.

È una colla utile, come quella del Parmentier, per imbozzimare i fili dei tessitori, per la carta, per l'apparecchio della tela e per altri usi, nei quali si cerchi semplicemente di trattenere i conduttori e la consistenza.

Il altro processo si impiegano due 400 litri di acqua, 125 chil. di farina, 1 litro di soda caustica della densità di 70° all'areometro, e 100 chil. di solfato di soda. Si comincia dal mescolare accuratamente la farina e l'acqua, si versa l'alcali e si mantiene in agitazione continua per tre ore, affinchè l'alcali abbia tempo per agire sul glutine della farina. Così fatto, si introduce il solfato di soda, si diluisce con altr'acqua, tanto che si creda opportuno per la densità della colla, e si fa bollire nella maniera indicata pel primo processo.

La seconda colla torna vantaggiosa specialmente ad essere usata per tessitori, le carte e le

tale in guisa che, oltre alla tenacità acquistatane, crescano eziandio di peso.

Colla di fecola allominata. — Drury associò alla fecola l'allume d'onde ebbe una colla che, a suo avviso, pareggia le migliori, oltre che si conserva per lungo tempo, ed è adoperabile dai cartolai, legatori, apponitori di tappezzerie di carta, tessitori, ecc.

Si prepara la colla allominata col prendere un mezzo chilogrammo di patate crude, lavarle ridurle in polpa con grattugia e, senza pelarle, gettare la polpa in un chilogr. e mezzo di acqua e bollire per due minuti agitando di continuo. Si toglie in allora dal fuoco e le si mescolano 16 gr. di allume in polvere fini, rimestando con cucchiaio per agevolarne la polverizzazione. La colla risultante è trasparente, appena verde come quella di farina, senza odore sgradevole, e può usarsi come la colla ordinaria.

Colla di farina dei semi di falaris. — Gl'inglesi sogliono fare colla per tessuti fino valendosi della farina dei semi del falaris (*phalaris canariensis*) procedendo come si suole per la colla di farina comune; e la preferiscono perchè dà morbidezza e si mantiene lungamente umida, onde i fili non irrigidiscono, come avviene con quelle colle che si seccano troppo. La farina del falaris è morbidissima e molto vischiosa; inoltre essa può conformarsi e maggior forza aggiungendo il tannino, e può essere adoperata poche giorni dopo la sua preparazione, mentre quella di farina comune ha bisogno di sostenere una certa fermentazione per la quale si richiede un certo tempo, particolarmente nella stagione fredda.

Colle di gomma. — Si può far colla sciogliendo gomma arabica (quella del Senegal, che è di qualità inferiore e meno costosa) nell'acqua, oppure con gomma adragante, la quale la formano più odorosa, o meglio colla destrina, che è una materia di qualità gommosa, e che si fabbrica trasformando l'amido col mezzo dell'acido solforico diluito (un quarantesimo in peso di acido rispetto alla quantità dell'amido) e per bollitura, o scaldando l'amido da 70 a 75° e stemperato in acqua, e con molta d'orzo, oppure coll'amido destrinizzato per via di ben regolata torrefazione a fuoco blando.

Colla di amido e di gomma. — Una colla o composizione solvente di amido e gomma arabica fu proposta da Pinner per unire i pezzi dei corpi duri, e si prepara come segue.

Si prendono 76 gr. di gomma arabica e si sciolgono in 2 litri di acqua calda, si prendono pure 300 gr. di farina di frumento e si stemperano nell'acqua gommata e fredda, poi si scalda in caldaia e vi si versa una soluzione di 46 gr. e mezzo di acetato di piombo ed altrettanto in peso di allume sciolto in acqua e mescolato insieme. Si agita con bacchetta di legno ad impedire i grumi, e si toglie la caldaia dal fuoco non appena appaia il primo segno di bollitura. La colla è fatta e si lascia raffreddare. Se riuscisse troppo densa si diluirebbe con acqua gommata.

Colle diverse a base di colla animale. — Diremo delle diverse composizioni che hanno a base la colla animale, preparate ad usi speciali per conseguire effetti di più o meno stretta adesione fra le parti staccate di un corpo o di un corpo sull'altro.

Colla da bocca. — È una composizione gelatinosa, secca, che si usa a freddo per attaccare la carta sulla tavola da disegnare, e per unire più fogli di carta, uno dopo l'altro.

Per prepararla si prende buona colla di Fiandra, e si pone a macerare in piccola quantità d'acqua, indi quando vi si è tumefatta si scalda affinchè se ne compia la colorazione. Le si aggiunge allora 8 10 per 100 di zucchero bianco ed in polvere e si continua a sciogliere finchè la massa sia divenuta trasparente ed omogenea, poi si versa dal fuoco, si stemperia con cucchiaio di legno quando è fredda al punto da maneggiarsi, e si versa in stampi di forma rettangolare.

Rappresa che sia totalmente ha l'aspetto di una gelatina molto nera, si stacca in allora dagli stampi, rovesciando questi su piastra orizzontale, e si taglia in pezzetti di 6 millim. all'incirca di grossezza, rimuovendo dall'alto al basso con filo di rame sottilissimo teso orizzontalmente tra i due estremi di un telaio quadrangolare di legno avente solo tre lati, ed il suo quarto lato rimane formato dal detto filo. Si fa scorrere il telaio per la scanalatura di un secondo telaio, il quale essendo ha tre soli lati, uniti insieme in maniera molto resistente, di guisa che il primo possa muoversi liberamente dall'alto al basso, e così il filo di rame s'incalza e si abbassa lungo del secondo telaio, che deve essere tenuto verticale e posato sulla pietra. Per tagliare la colla non si avrà che a far discendere il filo, di tratto in tratto, a differenza uguali colla pasta gelatinosa, fino al punto che nel discendere e premendo la divida in tante striscie parallele. Eseguita la divisione per un verso, si collocca il doppio telaio ad angolo retto rispetto al taglio eseguito, e così si portano in pezzetti quadrangolari, che si staccano ad uno ad uno e si mettono a seccare all'aria libera dapprima, indi sopra lastre di latta leggermente amalgamate col mercurio, acciò non le si attacchi.

Quando si vuole porre in opera, si ammollisce colla saliva da un lato, portandola alla bocca, nell'interpone tra le parti da unire, e vi si contrae con un moto di va e vieni, si toglie, si premono con un corpo duro e liscio i lembi e le parti incollate, una di sopra e l'altra di sotto in modo che si prospettino, e l'adesione è compiuta. Si avverta che tra il corpo confricante e la carta da confricare si

deve porre un foglio di carta comune per impedire le lacerazioni.

Colla animale liquida ed imputrescibile. — Dumoulin fu primo ad insegnare con quale processo si giunga a togliere a la colla forte la qualità di gelatinificare e di putrefarsi facilmente, in modo da averla comodissima per gli ebanisti, i falegnami, i cartonai ed altre arti che hanno uopo di far aderire fortemente fra loro pezzi di legno, carte grosse, ecc.

Si prende un chilogrammo di colla animale detta di Colonia, si fa sciogliere a blando calore entro pentola di terra invetriata o, meglio, in bagno maria, agitando di tempo in tempo. Sciolta o liquefatta che sia, le si aggiungono a poco a poco 200 grammi d'acido nitrico della densità di 36° del peso-acidi di Baumé, con che succede effervescenza e sviluppo di vapori nitrosi. Versato tutto l'acido, si toglie il vaso dal fuoco e si pone a raffreddare. Così preparata si conserva a lungo senza che si alteri, e possiede le qualità adesive della buona colla forte.

Febling trovò soverchie le proporzioni d'acido nitrico indicate da Dumoulin, per cui crede opportuno di doverle ridurre dal 20 a 12 per 100 della colla animale posta in opera. Huber analizzò tre diverse qualità della colla liquida che si spaccia in Germania, e vi riscontrò:

Nella *colla liquida* detta *di Russia*, che è bianca, non translucida, e di sufficiente consistenza alla temperatura ordinaria:

Gelatina secca	39,7
Acido nitrico idratato	1,4
Acqua	59,8
	100,9

Incenerendo la gelatina ne trasse 4,1 per 100 di residuo fisso, composto in massima parte di solfato di piombo.

Nella *colla liquida chiara*:

Gelatina secca	28,9
Acido nitrico idratato	2,5
Acqua	68,6
	100,0

La gelatina incenerita formò un residuo fisso di 1,9 per 100.

Nella *colla liquida bruna*:

Gelatina secca	35,5
Acido nitrico idratato	3,5
Acqua	61,1
	100,1

Si possono imitare le tre colle valendosi della colla forte di Colonia, e di proporzioni diverse di acido nitrico del peso specifico di 36° all'areometro di Baumé, secondo le quantità determinate per l'analisi.

Colla bianca di Russia. — Si prendono

Colla forte di Colonia, di buona qualità	p.	100

si rammollisce con

Acqua	»	100 a 110

si aggiunge mescolando

Acido nitrico	»	3,5 a 6

Per trasfondere la bianchezza e l'opaco le si uniscono 6 p. di solfato di piombo, macinato finamente.

Colla chiara. — Si prendono:

Colla forte di Colonia	p.	100
Acqua	»	200
Acido nitrico	»	12

Colla liquida bruna. — Si prendono

Colla forte comune	p.	100
Acqua	»	140
Acido nitrico	»	16

La colla forte, fatta già macerare nell'acqua calda, si scalda a blando calore, e si versa a poco a poco l'acido nitrico, sempre agitando.

Knaff diede un'altra ricetta per la fabbricazione della colla forte liquida, ed è la seguente:

Si prendono	Colla forte	p.	3
	Acqua	»	8

Si fa digerire per alcune ore, indi si aggiunge:

Acido cloridrico commerciale	p.	$^1/_4$
Solfato di zinco	»	$^3/_4$

Si scalda ad 85° centigr. per 10 a 12 ore. Rimane liquida, di qualità molto adesive, ed è utile per unire i pezzi di vetro, di porcellana, pel legno, ecc.

Balland prepara la *colla liquida acetica*, che riesce di qualità migliore della nitrica, perchè, svaporandosi l'acido acetico dopo di averne spalmati i pezzi, la colla rimane colle sue qualità adesive, senza ritenere con sè traccie di acido, che può sempre tornare nocevole alla conservazione degli oggetti.

La *colla acetica* si ottiene versando dell'acido pirolignico distillato del commercio entro vaso di vetro che si può chiudere a tappo smerigliato, e gettandovi colla forte in pezzetti, essa vi si discioglie come fa la gomma nell'acqua. La soluzione viene agevolata col mezzo del calore solare, ovvero collocando il vaso semichiuso in bagno d'acqua tiepida.

Secondo che si voglia più o meno consistente, si variano le proporzioni rispettive dell'acido e della colla forte, e conforme alla stagione. Per a temperatura media di 14 a 16° centigr., si ha una colla della debita consistenza con 100 p. di acido pirolignico e 38 p. di colla forte.

Colla forte animale. — Puscher ottenne la trasformazione della colla animale in gelatina incolore, ponendo 2 chilogr. di colla secca e macerando a per due giorni in 12 litri di acido forte; scorso il detto tempo, si decanta il liquido, e si depone la colla, di un giallo rhododendrino, entro cotaccio, che si riempie l'acqua fredda affine di togliere l'acido che la imbeve. Tolto l'acido, si fa fondere la colla, e si versa su lastra di vetro, ove si secca in istato di perfetta decolorazione. Talvolta manifesta una certa rigidezza, che le si toglie con aggiungerle una tenue quantità di glicerina.

Colle contenenti glicerina. — La glicerina avendo la proprietà d'incorporarsi nella colla animale, forma con essa un impasto, che conserva una certa morbidezza e cedevolezza anche dopo il disseccamento, perchè la mantiene in uno stato d'igrometricità costante, di modo è impedita di acqua di evaporare al di là di un certo limite. È da ciò che Trudere de la Rue propose di sciogliere la colla animale, la gelatina e l'albumina in dotta glicerina, ottenendone un magma molle e flessibile, da coloriscono per cilindri da stampatore, e per forme in mezzo di quelle opere d'arte di cui si voglia possedere la matrice. Egli prepara la colla glicerinata cominciando dal prendere ritagli e cascami di pelli, macerandoli per più giorni nell'acqua, affine di nettarli, tagliuzzandoli minutamente, gettandoli in caldaia di rame, coprendoli di glicerina, ed in ultimo scaldando tra 80 e 90° centigr., finchè le pelli siano disciolte. Composta la soluzione, la versa raffreddata negli stampi, alla maniera consueta. Si può col calore farla liquefare, quando sia cassata pel raffreddamento, spalmarne i pezzi di cui devesi ottenere la matrice, e indi sincerarsi allorchè sia divenuta solida.

Puscher, dal canto proprio, studiò l'influenza benefica della glicerina sulle qualità della colla forte, e vide che basta sciorvene un quarto in peso perchè la colla perda la tenacità di essere fragile dopo il disseccamento, senza menomare del suo potere adesivo. Se ne valse per spalmarne carte e pelli, per preparare degli usi artistici, comporre una materia da fare dei globi, trasfondere elasticità alla cartapecora, alla carta porcellanata, per legatura di libri, ecc.

Aggiungendo alla colla glicerinata una certa quantità di cera e di amido di riso, e applicandola come vernice e confricando la superficie che ne sono spalmate, se ne ha un bel lustro, ed i colori sottoposti a acquistano vivacità.

La colla glicerinata può, stando al Puscher, servire in cambio della gomma elastica in più casi; per esempio, a formarne pezzetti da cancellare dalla carta i tratti della matita nera.

Una colla preparata con amido, glicerina e gomma conserva la sua plasticità e vischiosità, e torna acconcissima per la tintura degli apparecchi di chimica e di fisica, e come eccipiente per gli empiastri farmaceutici.

Una *colla glicerinata a base di amido*, detta *glicerocolla*, fu composta da Mandet, che n'ebbe un premio di lire 2500 dall'Accademia delle scienze di Parigi, per uso dei tessitori, in ispecie per le tele di cotone di maggior finezza, e consta di:

Destrina	chil.	0,500
Glicerina	»	1,200
Solfato di allumina	»	0,100
Acqua di fiume	»	3,000

Fatta la mescolanza, si aggiunge dal tessitore, in dose di 150 grammi, alla miscuglia di cui si serve per dare il lucido al filo, la quale consta di 250 gr. di gelatina liquefatta in 3 litri di acqua bollente. La esperienza, eseguita in grande e ripetutamente, dimostrò che, impregnandone il filo, questa conserva la morbidezza occorrente perchè il tessitore possa maneggiare il suo mestiere in ogni e qualunque luogo dell'abitazione, anche nella stanza più alta e salubre, senza tema di accorchio irrigidimento, e perchè senza essere costretto di dimorare in camere basse ed umide, con scapito notevole della salute.

Colle miste di gelatina ed altre sostanze aggiuntivi. — *Colle miste di amido e gelatina.* — Una composizione delle due colle è quella che serve per saldare insieme pezzi di vetro e di porcellana, e si prepara pigiando 60 gr. di amido e 100 gr. di carbonato di calce (creta calcare) in fine polvere, stemperandoli in parti uguali di acqua pura e di acquavite comune, aggiungendo 30 gr. di trementina di Venezia. Si dimena per averne una mescolanza uniforme.

Altra composizione consigliata si fa con 50 gr. di colla animale e 50 gr. di trementina, che si stemperano nell'acqua a blando calore, e poscia vi si incorpora una poltiglia densa, fatta con 100 gr. di amido.

Queste colle si seccano prontamente, e non sono penetranti nè machiano. Oltre a che si adoprano pel vetro e per la porcellana, giovano anche per unire insieme pezzi di cuoio e di cartone, e cartoline sulla seta, lana e tela, dacchè non fa loro perdere nè il brillante nè l'apparecchio. Si usano a freddo, e perchè si disseccano subito, giovano per incollare indirizzi, cartoline di prezzo, di contrassegno sulle mercanzie che si spediscono in commercio.

Colle miste di gelatina, albumina e materie resinose. — Sono composizioni adesive, che fanno l'ufficio della colla forte per unire pezzi di marmo, vetro, legno, ecc., insomma sono una specie di mastice che si usano più a congiungere che a spalmare completamente le superficie a modo di vernice.

A questo effetto si fabbrica una *colla animale* con

olio di lino cotto, pigliando 250 gr. di buona colla forte, già sciolta e della consistenza conveniente, si tiene calda sul fuoco, e le si mescolano 125 gr. di olio di lino cotto con litargirio, cuocendo per due o tre minuti ed agitando sempre. Giova particolarmente per unire i pezzi che devono rimanere all'umido; ha bisogno di 48 ore perchè sia ben salda, e migliora col tempo.

Si può preparare secondo scaldando in conveniente e pentolina olio di lino cotto e gettandovi colla forte rotta in pezzetti.

Lamesande diede un altra ricetta per una di tale colla adesiva, ed in ispecie per attaccare lettere ed intagli di metallo sul legno od altro. Si mescolano insieme 15 parti di vernice di copale, 5 p. di olio grasso seccativo, 3 p. di trementina, 2 p. di essenza della stessa, 5 p. di colla di nervi sciolta al bagno maria e 10 p. di calce sfiorita con acqua. In cambio di questa composizione si può anche preparare la seguente: 15 p. di vernice di copale e colofonia, 5 p. di trementina e una essenza, 2 di colla di pesce in polvere, 2 di limatura di ferro e 10 p. di cera gialla.

Colle a base di glutine, di albume e di formaggio bianco e caseo. — Il glutine fornificato, l'albume dell'uovo e quello del sangue, il coagulo fresco del latte, e per esso il formaggio bianco, posseggono ottime qualità incollanti e di soli, ed associati con altri ingredienti, tanto che se ne compongono soluzioni od impasti che, applicati nella forma liquida o nella semisolida, giovano come ingommanti dei tessuti, come mordenti pei colori, come cementi e mastici adesivi per unire stabilmente insieme parti e pezzi di varie materie di natura diversa. Già in ALBERTINA (chim. fecc.), nel vol. I, pag. 442, ed in CARRERA (chim. fecc.), nel vol. III, pag. 923, riportammo taluna di tali applicazioni, qui ne riferiremo altre, quelle principalmente in cui taluna di dette sostanze si adoperano a maniera di agglutinanti per l'incollatura in generale.

Colle di glutine. — Il glutine che si estrae dalla farina del frumento, mantenendolo la pasta sotto zampillo di acqua, per separare l'amido, quando sia posto in certe date condizioni, soggiace ad una specie di fermentazione, per cui si liquefà ed acquista le proprietà di una materia incollante, e le agglutinatrice dell'albumina e chiara d'uovo.

Per preparare la colla di glutine si prende il glutine rimasto dalla separazione dell'amido, si lava più volte con acqua ben calda, tanto da rendere sopportata appena dalla mano, e si espone, entro vasi a bocca, alla temperatura, naturale od artificiale, di 15 a 25° centigr. In tali condizioni si altera in guisa, che a poco a poco si va rammollendo spontaneamente, ed allorchè abbia acquistata tale mollezza da potarlo attraversare col dito e dividerlo senza difficoltà, può dirsi che la sua trasformazione è compiuta.

Si versa in forme simili a quelle che si usano per la gelatina, che si tengono entro stufa, a temperatura di 25 a 30° centigr., ove a capo di uno a due giorni la strato superiore appare indurito. Si tolgono le tavolette di glutine dalle forme, si rovesciano colla superficie indurita al basso e si stendono su lastre metalliche, per esempio, di latta nuovamente smaltata col mercurio, e si rimettono nella stufa, al detto grado di calore, fino alla disseccazione compiuta, che si effettua in quattro o cinque giorni.

La colla di glutine è un tantino igrometrica, ma pure assorbendo l'umido non diminuisce delle sue qualità adesive. Per liquefarla si getta in pezzetti entro l'acqua (1 p. in peso della colla secca e 2 p. in peso di acqua) e vi si lascia macerare a freddo, perchè vi si sciolga da sè. Ciò avviene a poco a poco, ma di continuo nello spazio di 24 a 48 ore. Qualora si irritasse maggiormente e si polverizzasse in macchina, si potrebbe discioglierla quasi istantaneamente.

La soluzione fatta colla proporzione indicata è da considerarsi come normale, volendola più fluida, si diluisce con acqua.

Gli usi per quali si può adoperare sono moltiplici, assai più di quanto si supporrebbe a priori, dacchè può servire:

1° Nell'incollamento e impallacciamento dei legnami, e per la forza rivaleggia col vecchio marino e con la colla forte;

2° Nella saldatura dei pezzi di terraglie, porcellane, vetri, nell'applicare le mandreparie, le scaglie, ecc.;

3° Nell'incollamento di cuoi, pelli, tele, carta, cartoni;

4° Nell'apparecchio delle trame dei tessuti;

5° Nello schiarimento dei liquidi, in ispecie delle birre, che bonifica, rischiara e conserva;

6° Nell'ingommatura delle stoffe di ogni sorta, comprese le seta, sola o mista colla gelatina animale, le gomme diverse, la gummarasina, la destrina e le farole;

7° Nella fissazione dei colori, come mordente per la tintura ed impressione a mano od a cilindri, in cambio dell'albumina.

Per gli ultimi effetti ottenuti dalla colla di glutine nella stampa colorata delle tele, fu già adottata in parecchie stamperie di grande importanza, avendo riconosciuto che, insieme coll'albumina, giova a fissare i colori più delicati e i belli, come l'azzurro di oltremare, il verde di Guignet, il grigio carbone, i rossi e viola di anilina. In certe fabbriche si adopera anzi sola, senza mescolanza di albumina.

Colle di albumina. — Il chiaro dell'uovo macinato colla calce viva fornisce una buona materia agglutinante. Si può alla macchinata associare anche

formaggio fresco, ed in allora si mezza più presto. Con albumina e farina si forma una specie di colla, più salda che non colla sola farina, coll'albumina e gomma adragante, mescolate insieme, con si mescola calce e polvere di mattoni, si ha una composizione che si dissecca lentamente, e giova in particolare per la fabbricazione dei mosaici.

Il sangue, il siero del sangue, il latte scremato, la stessa colla forte, mostri rispettivamente colla calce, danno materie adesive utili in certi casi.

Col formaggio fresco e la calce viva si ottengono materie agglutinanti per saldare insieme il vetro, la porcellana, il legno, le pietre ed i metalli. Si prepara tale composizione in due maniere.

Si comincia dal prendere il caseo del latte, si spreme accuratamente dal siero, e si macina su pietra di marmo ed in mortaio, e gli si aggiunge a poco a poco della calce estinta con acqua, seguitando a macinare finchè la composizione sia omogenea. Dev'essere applicata immediatamente, perchè indurisce presto. La proporzione della calce dev'essere circa di un quarto in peso del caseo caseoso bene spremuto, oltrepassando questo limite, la pasta riuscirebbe troppo secca, ed si potrebbe spalmare colla necessaria agevolezza.

Altri costumano di prendere formaggio vecchio, tagliargli la crosta, tagliarlo in fette, concerlo in acqua, rimescolandolo con cucchiaio finchè si abbia di consistenza plastica e molle. Si rinnova l'acqua a caldo per più volte, affine di spogliarlo delle sostanze solubili, indi si macina su lastra di marmo e s'incorpora colla calce viva nel modo già esposto.

Col bicarbonato di potassa e il formaggio fresco o vecchio si consegue pure una materia adesiva, servibile per la porcellana ed il vetro, qualora si faccia sciogliere la sostanza caseosa nel bicarbonato alcalino e si svapori fino alla debita consistenza.

Si fa eziandio un altra composizione a base di formaggio fresco. Si pesta 1 chilogr. di calce viva, si estingue coll'acqua tanto da averne una poltiglia densa, e gli si uniscono 750 gr. di quarzo in polvere finissima ed 1 chilogr. di formaggio fresco, si macina tutto insieme. Quando si mette in opera, occorre che si inumidiscano con acqua le superficie su cui si deve applicare.

Una specie di colla, detta *impermeabile*, per fissare la carta sul ferro, si fa, come insegna il Dekker, bagnando con acido cloridrico il metallo sulla parte cui devesi applicare la carta, indi apponendovi sopra la carta spalmata di albumina. Questa rimane coagulata immediatamente dall'acido, e contrae tale aderenza fra il ferro e la carta, che non si giunge a rammollirla neppure colla macerazione nell'acqua per più ore.

Colla di gomma elastica e di gutta perca. — La colla di gomma elastica è adottissima in Inghilterra da' legatori di libri e per altri bisogni, in cui si hanno da saldare insieme pezzi di materie diverse, come l'incollamento di disegni su cartone e sui fogli di un libro. Per lo più si consegue la soluzione di gomma elastica nell'olio leggiero di bituarace, nella essenza della stessa gomma elastica, nella benzina e nel cloroformio, il commercio la fornisce già disciolta. Volendola in colla più tenace, basta farla rigonfiare in uno dei solventi accennati, senza che si sciolga per intero, toglierla dal liquido, schiacciarla e malaxarla per averne una specie di magma, il quale, applicato e secco nella stufa, riesce molto adesivo e conserva molta elasticità.

La colla liquida di gomma elastica, quando si dà per far aderire un disegno sul cartone o sulla carta, non produce quegli increspamenti che suole produrre la colla di pasta. Succede che la gomma elastica si estende al di là dei termini voluti; in tal caso si lascia seccare, poi si taglia frugandola con un pezzo di gomma elastica solida. Per istaccare il disegno incollato, basta poi introdurre fra esso e la carta sottoposta una lamina sottile, che taglia la materia adesiva.

Si costuma anche di mescere una certa quantità di gomma elastica sciolta alla colla forte comune, dacchè le trasfonde morbidezza, cedevolezza e maggior forza adesiva. Ma è necessario che la incorporazione delle due materie sia eseguita con particolare accuratezza.

Il *vischio translucido*, che può servire in cambio del *vischio marino* (*vedi*), si impiega per saldare insieme pezzi di materie trasparenti, come vetro, cristallo, porcellana di Réaumur, si prepara, conforme alla ricetta data da Lauber di Filadelfia, con

Gomma elastica	gr.	8
Cloroformio	»	60
Mastice	»	15

Dapprima si scioglie od incorpora la gomma elastica col cloroformio, poi, compiuta la soluzione, si aggiunge il mastice, e si pone a macerare per otto giorni. Si applica a freddo con pennello. Crescendo la dose della gomma elastica, si ottiene più di elasticità.

Colla di gutta perca. — Si scioglie la gutta perca nel solfuro di carbonio e si conserva chiusa in bottiglietta ben tappata. Quando si deve adoperare si versa in cotoletta e si tiene esposta all'aria per qualche tempo, acchè svapori una parte del solvente, e secondo che vuolsi che la materia sia più o meno fluida, più o meno tenace. Si prende con pennello o spatola e si stende sulle parti dei pezzi da unire, indi si premono forte i pezzi insieme e si pongono a seccare; in breve la colla fa presa. Serve principalmente per cuoi, legni, carta, cartoni, ecc.

Colle diverse. — Diamo finalmente notizia di alcune colle di cui non parlammo in precedenza.

Colle esplosibili. — Poni pubblicò le ricette di due composizioni, che diede nome di *colle esplosibili*.

Si prendono 2 parti di colla animale, si leva con acqua fredda e si scalda blandamente con un poco di acido nitrico, si evapora, si ripiglia con acqua e carbonato di barite per neutralizzare l'acido. Si separa il carbonato barytico eccedente, si evapora di nuovo a secco, aggiungendo 1 p. di solfo e 6 p. di nitro, e la colla esplosiva è fatta.

Si può anche trattenere l'acido nitrico, ed in tal caso si fa sciogliere la colla nell'acqua, si aggiunge il solfo e metà del nitrato di potassa, e si scalda finché la composizione abbia l'aspetto di una colla omogenea. Il solfo e la colla animale si rappigliano facilmente insieme. Dopo che sia della consistenza di pasta si aggiunge l'altra metà del nitro.

Queste due colle si accendono e bruciano con lentezza, e mista colla polvere da fucina possono servire per fusili d'artiglieria, anche per casi in cui si vogliono fiacche cariche. Poni n'ebbe un bel resto con una mistura di 2 p. di nitrato di stronziana ed 1 p. di carbone da un lato, e 5 p. di colla, 7 di nitrato e 5 di clorato di potassa dall'altro lato, più incorporò ogni cosa insieme.

Colle di cotenne. — Si prende la carne di balena e di altre cotenne, si tratta con soluzione diluita di acido cloridrico e di acido solforico finché si possano levare le pellicole colorate e la carne resti bianca, si pone a sgocciolare, e immergo in acqua di calce concentrata e calda, replicando l'immersione finché sia bene sgrassata. Si tutta poscia nell'acido cloridrico diluito, e si lava più volte e indi si fa bollire alla più bassa temperatura possibile, in recipiente chiuso, raccogliendo il vapore, e di calcina in cui si fa il vuoto come nella concentrazione degli estratti. Avvenuta la coloazione, si chiarifica col acido solforico e l'albume, poscia, tolte le impurezze depositate, si estrae l'acido che le impregna raccogliendo dal bicarbonato di soda. Rimane per tal modo gelatinizzata, si versa negli stampi, si lascia raccolare, e si taglia in fogli di 12 millimetri di grossezza. Ha la qualità della colla forte.

COLLE (DETERMINAZIONE DELLA QUALITÀ DELLE) (*chim. anal.*). — La colla animale che sono in commercio, secondo il modo di fabbricazione, la sostanza d'onde si estraggono, il grado di concentrazione, la materia eterogenea che contengono hanno più o meno di prezzo, e tornano più o meno efficaci nell'uso che se ne fa. Perciò per determinarne il grado della bontà furono immaginati varii mezzi, tra i più seguiti sono quelli di cui parleremo.

Schatterman si valeva del seguente processo pratico, desunto dalla quantità di acqua che una colla può assorbire per rammollirsi e trasformarsi in massa gelatinosa. Si prende una data quantità della colla da saggiare, si pesa, si tutta nell'acqua fredda, ove si lascia per 24 ore, operando in luogo che sia al possibile di temperatura costante, la quale non deve oltrepassare i 15° centigradi.

La colla assorbe una proporzione di acqua, che è in rapporto colla proporzione della materia gelatinosa contenutavi, e fornisce una gelatina consistente tanto più bella e soda quanto più la colla sia di buona qualità.

Schatterman verificò che una buona colla animale estratta dagli ossi, e buona, stando 24 ore nell'acqua fredda, assorbe di peso in tal modo, che per 100 p. di materia secca ribbi 1200 p. di materia gelatinosa, soda e bianca. Un altra colla, di qualità meno apprezzata di colore giallognolo, assorbì 900 p. d'acqua per 100 di materia secca, come fornì 1000 p. di materia gelatinosa, soda come la precedente, ma colorata alquanto.

Esperimentando le colle di Germania, di cui può comune e di costo più basso, e fabbricate con ritagli di pelli e con altre materie di qualità inferiore, trovò che una assorbirono più di 600 parti di acqua per 100 p. di colla secca.

Granger insegnò un'altra maniera di saggio per le colle animali. Si prende un dato peso della colla che si vuole esaminare, si pesa e si scalda a 120°, finché non si veggia diminuire di più il peso. Occorrono in questa prima operazione da 5 a 6 ore di tempo. La perdita di peso fa conoscere la quantità di acqua igrometrica che era contenuta dalla colla.

Con una seconda porzione della colla, pure pesata, si fa una soluzione nell'acqua bollente: 1 parte di colla secca a 20 p. d'acqua. Quando la soluzione è fredda compiutamente si precipita con una soluzione di tannino a 20 p. d'acqua, si raccoglie su feltro il precipitato o tannato di gelatina, si lava e si secca ad ore. Ridotto a secco in guisa da potersi polverizzare, si stacca dal feltro e si porta in catino, ove si abbandona l'acqua che contiene pur sopra sovrapposta, dapprima valendosi di un blando calore (perchè se troppo forte il precipitato aggraverebbe ad una specie di liquazione, onde diverrebbe poi difficile da nettare), indi sollevando la temperatura fino a 120° e mantenendola a tal grado finché non si veggia più perdita di peso. Occorrono almeno da otto a dieci ore, perchè il tannato di gelatina ritenga l'acqua con tenacità. Supponendo che il tannato di gelatina consta di 57,26 per 100 di tannino e di 42,74 di gelatina, con un semplice calcolo si desume quale sia la quantità della gelatina che vi è contenuta.

In ultimo, volendo poi dosare i sali di piombo che si sogliono mescolare a certe colle per dar loro più apparenza o ad altro fine, si pesa una terza quantità di colla, si scioglie in acqua bollente, si aggiunge acido nitrico e si fa bollire finché la ge-

intera sua distrutta. Se il sale di piombo era o il solfato o il cromato, questi si decomponeggono indubbiamente, se cerusa o carbonato, si precipita il piombo a nell'acido solforico o coll'acetico.

Grunger valendosi del mezzo descritto, determinò la composizione di parecchie colle relativamente all'acqua contenutavi, alla gelatina ed alle materie estranee, come risulta dalla tabella

Prezzo della colla analizzata	Quantità di gelatina contenutavi per 100 p.	Quantità di acqua per 100 p.	Materie estranee
L. 48,70	12,50	7,31	20,19
» 35,75	70,72	5,02	24,26
» 48,10	73,18	10,10	16,72
» 66,60	81,00	12,25	6,75
» 66,60	73,41	11,35	14,65
» 66,60	68,98	10,34	20,78
» 66,60	68,07	10,65	25,48
» 37,00	70,56	7,90	22,54
» 37,00	71,65	6,27	22,08
» 59,20	70,40	13,93	15,68

Dalla tabella riportata chiaro apparisce come certe colle, sebbene contengano quantità quasi uguali di gelatina, nondimeno abbiano di grande diversità nel prezzo. Tali sono le due ultime della tabella, che, mentre differiscono di poco pel contenuto di gelatina, differiscono assai pel loro valore commerciale. Ciò dimostra come spesse volte si conceda maggiore importanza all'aspetto e ad altre qualità fisiche, che non alla reale ed intrinseca bontà del prodotto.

Rister-Brunat immaginò un altro processo per la determinazione del valore delle colle animali, operando per documento volumetrico. Egli si valse a quest'uopo di una soluzione di tannino, che titolò primamente con altra di colla di pesce, indi colla soluzione di tannino cercò in altre soluzioni di colle diverse a quanto salisse il contenuto di gelatina e materia precipitabile dal tannino. Per eseguire l'assaggio si prendono 10 grammi di buona ittiocolla e 20 gr. di allume e si fanno sciogliere in 1 litro di acqua pura, scaldando fino a bollitura, se occorra, per avere la soluzione completa. Si prendono pure altri 10 gr. di tannino e si sciolgono in altro litro di acqua pura. I due liquidi non si saturano scambievolmente, volume per volume, ma Schneider, che sperimentò il processo, si assicurò che 100 cent. c. della soluzione tannica corrispondono esattamente a 110 cent. c. della soluzione d'ittiocolla. Si può diluire quella di tannino fino a che la saturazione con quella d'ittiocolla si faccia al pari, ovvero tralasciare tale diluizione, purchè si tenga conto dei rapporti di titolo che si hanno tra le due soluzioni. Quando si abbia la soluzione di tannino normale, e già determinata con quella d'ittiocolla, si prendono 10 gr. della colla normale che si deve sottoporre all'assaggio, e si sciolgono con 20 gr. di allume in 1 litro di acqua, indi si misurano 10 cent. c. della prima e 10 cent. c. della seconda, e se ne fa mescolanza. Tutta la gelatina della colla assaggiata precipita per opera del tannino. Ma dacchè non vi ha colla animale che risulti di sola gelatina, ne succede necessariamente che nel liquido è onde si depone il precipitato rimane del tannino precipitabile col mezzo di una nuova porzione di materia gelatinosa. Si agita più volte la mescolanza dei due liquidi, acciò il precipitato si raccolga bene, si aggiunge un altro cent. cubo di soluzione della colla, e si passa per feltrino di cotone bagnato precedentemente con acqua. Si raccoglie in bicchierino o su lastrina di vetro una o due goccie del liquido che gocciola dal feltro, e si prova con una goccia di soluzione di colla, se non avviene torbido o precipitato, è segno che gli 11 cent. cubi della soluzione di colla bastarono a saturare tutto il tannino, e perciò la colla sperimentata raggiungerebbe in potenza la stessa ittiocolla, se poi si forma intorbidamento, come suole succedere, è per segno che rimane tannino da precipitare. Si versa nel liquido feltrato un altro cent. cubo della soluzione di colla e si rifeltra, e si continua fino a che si vegga che non rimane più tannino da precipitare. Siccome 100 cent. cubi di soluzione tannica corrispondono a 110 di colla pura od ittiocolla, così dalla proporzione maggiore di soluzione della colla adoperata per ottenere l'effetto si dedurrà quanto meno vi si contenga di materia gelatinosa.

Schneider è d'avviso che il metodo descritto possa tornare giovevole industrialmente ogni qualvolta basti di ricavare a risultati che siano approssimativi, cioè tra i limiti di 2 a 3 per 100 di differenza dal valore reale, e purchè si rinnovi spesso la soluzione di tannino, stante che si altera col tempo. Riconosce tuttavolta che fra i processi per determinare la colla animale, quello ora descritto merita preferenza per la maggiore esattezza delle indicazioni.

Se i processi descritti fino ad ora fanno conoscere fino ad un certo punto la bontà di una colla animale, dimostrando la proporzione di materia gelatinosa che vi è contenuta, tuttavia non basterebbero allo scopo dell'acquirente, dacchè non valgono, stando al Wendebusch, per accertarsi la forza agglutinativa. Questi, avendo sperimentato il metodo di Schattermann, verificò che torna sufficiente per la colla di pesce e di pura gelatina, non per quella che si fabbricano colla bollitura delle pelli; come pure, sperimentato il metodo della precipitazione col mezzo del tannino, vide che la proporzione del precipitato non corrisponde sempre colle proprietà adesive del prodotto. Per accertarsi delle qualità utili di una colla animale qualunque, egli propone di

giovarsi di una prova desunta dal potere di resistenza che trasfonde ad un dato corpo, dopo che l'abbia imbevuto, cementandone le parti poco adese fra di loro, ed insegnò la seguente maniera di operare

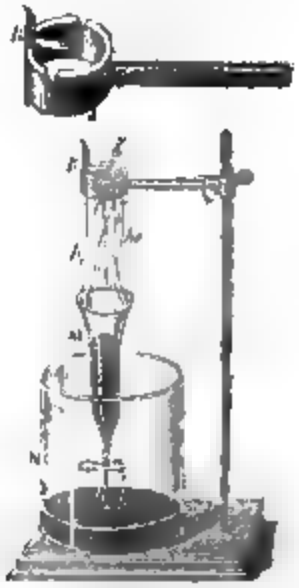
Si prende gesso crudo, si macina, si passa per setaccio di 45 a 50 fori per cent. quadr., e si scalda in padellone di ferro tra 120 e 150°, finchè sia interamente disidratato. Si conosce il termine della disidratazione da ciò che le particelle del gesso cessano di muoversi superficialmente. Con termometro si deve osservare la temperatura, perchè, qualora si oltrepassassero i limiti accennati, il gesso perderebbe la facoltà di far presa Si può anche procacciare il gesso cotto da chi ne tiene magazzino, purchè si scelga ben condizionato e tale che, stemperato con acqua, faccia presa in cinque a sei minuti al più

Fa d'uopo in appresso trasformarlo in cilindretti di grandezza e forma matematicamente uguali Per questo intento si deve possedere una stampa di pietra ollare, la quale sia di forma parallelepipeda, e di 42 centimetri circa di altezza, e di lunghezza e grossezza convenienti. Vi devono essere incavate pel verso dell'altezza scannellature coniche, distanti fra di loro un centimetro circa, di sei millimetri nell'alto e sette millimetri e mezzo nel basso, liscie nell'interno, ed uguali al possibile, essendo indispensabile che non vi sia disuguaglianza fra l'una e l'altra. Si pone la pietra colla parte più stretta del cono al basso sopra foglio di gomma elastica ed un pezzetto di legno, e vi si versa rapidamente una poltiglia di gesso accuratamente mescolata, e il gesso in quantità di un grammo per ciascuna scannellatura. Con uno spillo si toccano i forellini rimasti nella massa per isviluppare le bolle d'aria, e si scuote la pietra ed il pezzo di legno per agevolare sempre più tale sviluppo. Scorse alcune ore, ed allorquando il gesso sia ben rappreso, si scalda la stampa con precauzione, con che, scorse da tre a quattr'ore, i bastoncelli acquistarono sufficiente sodezza per essere estratti con un ferruzzo e qualche colpo di martello applicato dalla parte più stretta. Se ne fa provvista, cioè se ne prepara un certo numero, e si chiudono in vaso di vetro, asciutto, fornito di tappo smerigliato, ove si conservano in guisa da non assorbire umidità dall'atmosfera. Si netta la stampa con barba di penna e si fa seccare prima di usarlo per un getto successivo

I bastoncelli di gesso devono essere sperimentati per determinarne la resistenza, poscia impregnati con soluzione della colla da assaggiare, seccati di nuovo e sottoposti a nuova prova, affine di stabilire quanto abbiano acquistato di maggior potere nel sopportare un peso più grave A quest'uopo si ha un apparecchietto, formato di un anello di ottone *a* (fig. 124), sostenuto da un braccio orizzontale, *a* con due intagli nell'orlo superiore, *a* rincontro, come si vede nella figura. Fra i due intagli, e proprio nel mezzo preciso, è collocato un indicatore *k*. Sotto l'anello sono infitti tre uncini, a cui sta sospeso per tre fili *h h h* un recipiente M, di vetro o di ferro, che si assettiglia al fondo, ed a cui è unito un budello di gomma elastica *r* e un tubicino *s*, a punta fornita; il budello di gomma elastica sta chiuso o si apre col mezzo di una morsetta di Mohr *t*. Sotto il recipiente è un bicchiere cilindrico N.

Quando si vuole sperimentare la resistenza dei bastoncelli di gesso, se ne prende uno e si colloca attraverso l'anello, coi due estremi nei due intagli dell'anello, in modo che il mezzo preciso del bastoncello corrisponda al mezzo segnato dall'indicatore *k*.

Figura 124.



Ciò eseguito, si piglia l'uncinetto *f*, a cui sono attaccati i tre fili più brevi *i*, si solleva il recipiente M, e si appende al mezzo del bastoncello, di cui si deve determinare la resistenza Bastano pochi centimetri cubi di mercurio perchè un bastoncello di gesso delle date dimensioni si rompa in due metà. Weidenbusch trovò che tra il peso del recipiente attaccato e quello del mercurio aggiunto furono sufficienti all'effetto (essendo i bastoncelli seccati a 100°) 215 gr. in una esperienza; 223 in una seconda; cioè, in media, 219 grammi Fatta soluzione di colla forte (e per le esperienze comparative si deve osservare costantemente la stessa proporzione di acqua e colla) ed imbevutine tre o quattro bastoncelli, conoscendo già il peso di ciascuno, si cerca quanta sia

stata la colla assorbita dopo che furono uscite dopo l'imbibizione, si passa in appresso a riconoscerne la resistenza. L'autore trovò in tre esperienze consecutive

		I	II	III
Peso del bastoncello di gesso	gr	1,163	1,135	1,180
Peso della colla assorbita	»	0,020	0,000	0,000
Quantità del mercurio necessario alla rottura	cent. cubi	101	97	94,4

Sebbene i risultati qui riferiti non siano di perfetta concordanza, tuttavolta non danno tali discrepanze in materia di tal genere, da non poterli considerare come sufficienti.

Per la soluzione di colla da esperimentare, si prendono dei pezzetti, si seccano a 100°, si tengono nell'acqua per una notte intera acciò si gonfino, indi si trasportano coll'acqua in vasi alti 6 centimetri e del diametro di 2 cent. e si pongono in bagno maria a disciogliere. Si mettono poi in bilancia e si aggiunge tant'acqua bollente che basti ad avere un peso di 10 p. d'acqua per 1 p. della colla fatta sciogliere. La soluzione va colorata con 1 cent. c. di solfato d'indaco neutro e sciolto per avere un modo che le impregnazioni si conosca perfetta. Per la impregnazione si rimette nel bagno maria il vaso contenente la colla, vi si ancora finchè il liquido abbia la temperatura del bagno, e vi si tuffano tre o quattro bastoncelli per uno o due minuti. Si estraggono con pinzetta, si adagiano verticali su lastra di vetro, intendervi finchè siano quasi secchi, in ultimo si sospendono in bagno maria finchè non perdano più del loro peso.

Circa a versare il mercurio nel vaso M (fig. cit.), devesi procedere con riguardo, farlo, cioè, cadere a stampella sottile ed uniforme e sospenderlo non appena avvenuta la rottura. Qualora si operasse che dattamente ed in modo non uniforme, si giungerebbe a risultamenti non veritieri.

Wedenbourch cercò quando si mantenesse qualche rapporto comparabile tra il peso specifico della colla animale, solida e secca, e quello della loro facoltà adesiva, ma nulla trovò di preciso e sicuro.

COLLETINA (*chim. pat.*). — Principio cristallizzabile, amaro, che in estratto dalla *colletia spinosa*, dell'ordine delle ramnacee, pianta crescente nel Brasile, ove se ne usa la radice amara per combattere le febbri intermittenti.

Cristallizza in aghetti setolosi, insolubili nell'acqua fredda e nell'etere, lievemente solubili nell'acqua a 100°, e facilmente nel alcool.

COLLICA e **COLLINICA ALDEIDE** (*chim. pat.*). — Si trova, secondo il Frehde nell'olio pesante e volatile che è prodotto dalla ossidazione dell'albumina della gelatina, ma sembra che previamente fosse stata osservata da Schlieper e Gladisbergar. Dovrebbe appartenerle la formola C^4H^6O che è quella del fucolo. Non si potè separare compiutamente dall'idrure di benzoile che l'accompagna.

È un liquido vischioso, che si ossida all'aria e ha odore di cannella. Bollendola colla potassa, di origine a solfuro dell'alcali. Tenuta in contatto prolungato coll'ammoniaca, forma un composto cristallino il quale probabilmente è l'omologo dell'idrobenzamide.

Schlieper osservò che l'olio, potendosi odore di cannella, per l'azione del cloro senza di sviluppamento ad una sostanza bianca, insolubile nell'etere e che scaldandola colla potassa forma un olio di solfuro rosso-sanguigno. Il solfo potassico, per l'aggiunta di un acido, svolge l'odore del fucolo.

COLLICO O COLLINICO ACIDO, $C^{10}H^{10}O^4$ (*chim. pat.*). — Fu trovato da Frehde tra i prodotti della ossidazione al dolce sostanze albuminoidi che della gelatina.

Si prepara distillando la gelatina coll'acido cromico, o piuttosto con una miscelanza di bicromato di potassa e di acido solforico, saturando col carbonato di soda gli acidi che si condensano nel collettore, evaporando fino a piccolo volume ed a bagno maria per insaccare i corpi neutri volatili e decomponendo coll'acido solforico diluito il residuo saturo ridotto quasi a sciroppo. Gli acidi solidi (benzoico e solfico) che si ne estraggono sono separati per filtrazione dalla parte liquida. Si trattano con tanta quantità di acqua bollente, che sciolga l'acido benzoico e qualche altro acido che si trova in proporzione minore, non che un poco di acido collico, di cui la massima parte resta indecomposta in forma di una massa solida e resinosa. La chlorgruppe di potassa fornisce circa 0,96 grammi di acido collico. Facendolo sciogliere nell'acqua bollente, si ha per raffreddamento in cristalline di apparenza prismatica.

L'acido collico possiede un sapore pungente ed acido. Si scioglie sicuramente nell'acqua bollente, e meglio assai nell'etere. Scaldato sotto l'acqua, si fonde a 97°, indi si solidifica, per raffreddamento, tra 93 e 94°. La massa cioè non si liquefà che circa a 100°. Quando si concentra pigliano l'aspetto di una massa cornea, di tessitura radiata. A calore elevato si sublima, e può ardere con fiamma splendente, ma fuliginosa. Fatto bollire col carbonato di soda, produce del fucolo di natura mucosa. Scaldato colla potassa solida si decompone, ma non pare che formi acidi volatili.

È un acido forte, che decompone i carbonati e si congiunge cogli alcali caustici, formando dei sali neutri e basici.

Per la sua composizione corrisponde all'omologo inferiore dell'acido benzoico $C^{14}H^{6}.CO^{4}H$.

Il *collidato di ammoniaca*, facendolo bollire, perde dell'ammoniaca e dell'alcali ed acquista rassomiglianza con l'acido

Il *collidato di bario* $(C^{14}H^{6}N^{2}O^{4})^{2}Ba + H^{2}O$, è cristallizzato, facilmente solubile nell'acqua, quando è secco perde l'acqua di cristallizzazione, si fonde e incomincia a temperatura più elevata.

Il *collidato ferrico* è un precipitato rosso-gialliccio chiaro, solubile in rosso sanguigno quando gli si aggiunge una piccola quantità di un acido.

Il *collidato d'argento* $C^{14}H^{6}AgO^{4}$ si ottiene in impalpabili cristalline quando si precipita il nitrato d'argento col collidato d'ammoniaca. Si purifica facendolo sciogliere nell'acqua e concentrando sotto campana con acido solforico. L'acqua madre quando si evaporata, perde dell'acido nitrico e depone un sale basico $(C^{14}H^{6}AgO^{4})^{2}.Ag^{2}O$ in granellini grigi. Sfregandolo a martellare, l'argento si riduce in istato metallico.

Da la Rue e Müller ottennero un acido isomero e identico all'acido collico ossidando coll'acido nitrico il catrame del bitumeno. Chouron ebbe il medesimo facendo agire l'acido cromico sull'acido collibenzoico.

COLLIDINA, $C^{8}H^{11}Az$ (*chim. gen.*). — Alcaloide che si trovata nell'olio di Dippel, ossia nel prodotto pirogenico liquido delle sostanze animali (Anderson) non che nella cinchonina greggia derivante dalla distillazione della cinchonina e della cinconina, e nel catrame del bitumeno (Gerrville Williams). È isomero colla picolina, colla picolondammina, coll'etiopicolina e colla dimetiofenilammina.

Per prepararla, si prende quella parte delle basi volatili estratte dall'olio di Dippel, che bollono a 170° circa, e se ne fa mescolanza con acido nitrico concentrato in grande abbondanza. Ne succede una reazione violenta, si svolgono vapori nitrosi e con odore che somiglia a quello delle mandorle amare, e il liquido acquista un colore rosso cupo. Si diluisce con acqua il liquido acido, che diventa torbido e depone un olio giallo-rossiccio che sembra nitrobenzina impura, si filtra per carta bagnata, si fa bollire per qualche tempo il filtrato affine di espellere gli olii neutri, si satura con potasse e si distilla. Si rettifica più volte la materia oleosa che passa coll'acqua nella distillazione, raccogliendone quella parte che bolle tra 170 e 180°, la quale consta di collidina quasi pura.

L'acido nitrico si usa nel modo stesso che bolle a circa 170° per distruggere l'anilina, dacchè non potrebbe separarsi da la collidina nè per via di distillazione, nè trasformando le due basi in sali.

La collidina è un liquido oleoso, incoloro, di odore aromatico forte e non ingratissimo. Bolle a 170°, ed ha un peso specifico di 0,921. Spande dense fumi bianchi quando le si accosta una bacchetta di vetro intrisa di acido cloridrico. È insolubile nell'acqua, ma essa ne scioglie una tenue quantità, che abbandona allorquando si la digerisce sulla potassa fusa. Facilmente si discioglie nell'alcole, nell'etere, negli acidi e negli olii fissi e volatili. La soluzione negli acidi non è neutra al tornasole, ed agisce acidamente. Non precipita nè i sali di barite, nè quelli di calce magnesia, manganese o nicchio, non precipita quelli di allumina, di rame, di cromo, quelli di sesquiossido di ferro, i mercurosi, il nitrato di piombo, e con l'acetato neutro. Si combina col bicloruro di mercurio.

Sali di collidina — Sono solubili comunemente nell'acqua, deliquescenti, e rimangono per evaporazione, in massa gommosa con tracce di cristallizzazione, si sciolgono nell'alcole e non nell'etere.

Il *cloroaurato* si prepara mescolando cloridrato di collidina col bicloruro di mercurio. È un precipitato cristallino che cristallizza in aghetti allorchè si fa sciogliere nell'alcole bollente.

Il *cloroplatinato* si depone lentamente in prismi od in aghetti di un giallo arancione da un misto di bicloruro di platino e di cloridrato di mercurio, ed ha per formola $C^{8}H^{11}Az.HCl)^{2}PtCl^{4}$.

L'*iodocollidina*, $C^{8}H^{10}(C^{2}H^{3})Az$, si prepara in istato d'iodidrato, scaldando a 100° la collidina con iodure di etile. Decomponendo poi l'iodidrato di collidina col nitrato d'argento, e togliendo con acido cloridrico l'eccedenza dell'argento, per mescolando il liquido con bicloruro di platino, se ne ha il cloroplatinato $(C^{8}H^{10}(C^{2}H^{3})HCl)^{2}PtCl^{4}$ in un precipitato cristallino, arancioncino, solubile appena nell'acqua.

COLLIRIS ANTICHI (analisi di) (*chim. anal.*) — Circa una ventina d'anni sono, furono scoperti a Roma, frammisti anticaglie di origine romana, diversi strumenti di chirurgia, appartenenti all'epoca della occupazione romana delle Gallie. V'erano pinzette, spatole, scapelli di più forme ed una piccola bilancia di modello romano, ogni cosa di bronzo. Manifestamente furono di spettanza di un medico oculista dacchè si trovò accanto un vaso di tale arte insieme con pezzetti di colliri secchi, del peso in totale di 40 gr. all'incirca.

Ernesto Baudrimont e Duquesnelle, volendo conoscere la natura di quelle antiche compositanti, ne fecero l'analisi, che qui si riporta.

I colliri avevano la forma di piccoli pani allungati ed assottigliati agli estremi, il che farebbe supporre che da essa forma derivasse il loro nome, dacchè κολλυρα si compone di κολλα (colla), e di ουρα (coda). Essendo impastati con una sostanza agglutinante si riducevano in forma di code di sorci.

Dall'aspetto mostravano di appartenere a due

spesso, somiglianza de' bruni e dei rossi di mattone.

Pezzetti di collirio bruno furono ridotti in polvere, trattati successivamente con acqua, alcole ed etere, e nulla fu disciolto nè dall'uno nè dall'altro dei liquidi. Fatta bollire con acqua pura, nulla per anco si disciolse, dacchè, aggiunta con nitrati di argento e di bario, coll'ossalato e col solfuro di ammonio, non si ebbe precipitato, nè intorbidamento. Neppure il tannino vi svelò la gelatina o la gomma. Ridotti in polvere e collocati su lastrina di platino alla fiamma della lampada ad alcole, si accesero al calore rosso scuro, trattati coll'acido cloridrico, vi si sciolsero in parte, rimanendo indisciolta un residuo di sostanza ulmica, azotata, che bruciava coll'odore empireumatico delle materie animali e svolgeva ammoniaca scaldandola colla potassa in fusione. Da questi contrassegni i due analizzatori argomentarono che la sostanza organica con cui senza fallo erano stati impastati gli ingredienti minerali del collirio aveva soggiaciuto, col andar del tempo, ad una specie di eremacausa, onde aveva perduta affatto la solubilità.

Incenerita i pezzetti del collirio bruno, e ripigliata coll'acido cloridrico la cenere, avvenne effervescenza; dal che fu indicata l'esistenza di un carbonato bollente, quasi tutto si sciolse, meno un po' di silice. Nel liquido acido trovarono *piombo, ossido di ferro, rame e calce*. Cercatovi lo zinco, l'argento ed il mercurio, non vi si scoprirono neppure una traccia.

Eseguitane l'analisi quantitativa, ne ottennero per 100 parti:

Materia organica azotata	33,33
Silice	4,00
Peroxido di ferro	16,00
Ossido nero di rame	4,32
Ossido di piombo	23,00
Carbonato di calce	17,65
Perdita	1,69
	100,00

Nel *collirio rosso* si riscontrarono i componenti del bruno, colla differenza che apparve più copioso l'ossido di ferro e specialmente di piombo, mentre il rame vi era contenuto in proporzioni tenuissime. Non se ne potè fare l'analisi quantitativa per la scarsezza della materia.

S'ignora in quale stato di combinazione chimica fossero gli ingredienti associati nei due colliri, e le indagini bibliografiche non condussero a poter formare qualche congettura in proposito.

COLLIRII (*farm.*). — Si chiamano con questo nome i medicamenti locali che si applicano nelle malattie degli occhi. La parola collirio deriva da due radicali greche e significa *colla* e *coda*, e gli antichi Greci e Romani diffatti preparavano diverse sorta di colliri solidi impastando con una sostanza gelatinosa, a modo della colla, diverse polveri medicamentose, e davano alla massa una forma conica allungata, quasi a modo di coda di topo.

Al presente i colliri si dividono secondo le loro virtù specifiche, così vi hanno colliri astringenti, emollienti, narcotici, ecc.

Però dal lato farmaceutico si dividono per lo più secondo il loro stato fisico, in secchi, molli e pastosi, in liquidi e gassosi.

I colliri secchi consistono in polveri semplici o composte che si soffiano negli occhi col mezzo di tubi ripieni della sostanza medicinale, per lo più si usano per questo scopo tubi di penna d'oca. Si adoperano più sovente come colliri secchi lo zucchero, il calomelano, l'allume, il solfato di zinco, tutte queste e le altre sostanze consumate devono essere in polvere finissima, perchè altrimenti i granelli di polvere potrebbero cagionare irritazioni e altri inconvenienti per la sola loro struttura meccanica.

Fra i colliri secchi in questi ultimi anni si introdusse anche l'uso di dischi o di striscie di carta e di tessuti particolari, i quali sono stati imbevuti con soluzioni medicamentose, come con solfato di zinco, tintura di fava di Calabar, sali di atropina, ecc.

I colliri liquidi consistono in infusi, decotti di sostanze medicinali, o in soluzioni saline diverse. La stessa acqua pura, fresca o tiepida, può servire molte volte come collirio assai vantaggiosa. I colliri liquidi si applicano col mezzo di filacce, di pezzuole di tela, e tenendo parzialmente immerso l'occhio in un cucchiaio o in un mezzaco concavo di vetro che contenga il collirio.

I colliri molli per lo più sono rappresentati da pomate e si adoperano di preferenza nelle malattie delle palpebre.

I colliri gassosi o volatili consistono in gas o in vapori ai quali si tengono esposti gli occhi. Fra questi colliri vi ha il vapore d'acqua, quello di acido acetico, l'ammoniaca e simili.

Siffatti colliri sono quasi sempre mescolati con materie, perchè l'azione loro sarebbe spesso troppo energica allo stato puro.

COLLIRITE (*chim. min.*) — Si trova in arnioni e in straterelli di rivestimento nei filoni di galena di Esquery nei Pirenei, nella vecchia amigdaloide di Laubach nella Vetterauia, nella trachite di Schemnitz in Ungheria, e nel grès di Wensenfels in Sassonia. È amorfa, pellucida, allappante, bianca e leggermente colorata in rossiccio, grigio, verdognolo, giallastro. Nell'acqua aumenta di trasparenza, scropolandosi. Durezza = 1 ..2, peso specifico 2,2,15; grassa al tatto, infusibile al cannello. Col nitrato di cobalto si colora in azzurro. Gelatinizza imperfettamente cogli acidi.

I. *Varietà di Esquerry*, analisi di Berthier
II. *Varietà di Weimarsch*, analisi di Kersten

	I	II.
Salice	15,0	23,3
Allomina	44,5	42,8
Acqua	40,5	34,7
	100,0	100,0

COLLODIO (*farm.*). — Il collodio è una soluzione di cellulosa nitrica nell'etere comune mescolato con alcole. Questa soluzione, abbandonata all'aria libera e specialmente distesa sui tessuti ai quali viene, perde per evaporazione l'etere e l'alcole, e lascia un residuo di aspetto membranaceo, formato da uno strato di cellulosa nitrica fortemente aderente al tessuto ove il collodio si è evaporato. A cagione della grande volatilità dell'etere e dell'alcole, poche istanti dopo spalmato il collodio sopra una ferita o altra consimile solutione di continuità, si forma il detto strato membranaceo insolubile e inalterabile dall'acqua, il quale protegge le parti sottostanti dal contatto dell'aria e tiene saldamente riuniti i margini della ferita.

Il collodio fu introdotto nella materia medica nel 1847 da uno studente di medicina di Boston, il signor John Parker Maynard, e la sua comparsa nella terapeutica fece gran rumore, perchè si sperava di sostituirlo sempre con grande vantaggio alle molte sorta di sparadrappi prima d'allora usati, specialmente nella cura delle ferite per prima intenzione. L'esperienza in seguito confermò l'utilità del nuovo medicamento, ma fece ancora vedere che il collodio alcune volte riesce irritante, perchè corroga le parti a cui aderisce, e perciò non è sempre superiore ad altri mezzi costrittivi. Però più tardi si riuscì a migliorare per alcuni casi speciali il collodio coll'aggiungervi una piccola quantità d'olio di ricino, il quale impedisce che il residuo dell'evaporazione dell'etere alcolizzato restringa troppo i tessuti sottostanti. Il prodotto così modificato chiamasi *collodio elastico*.

È inutile notare che, dovendo applicare il collodio di notte e in qualunque tempo in luogo illuminato colla luce artificiale, si deve aver l'avvertenza di tener lontane le fiamme per evitare i pericoli d'incendio, per la grande infiammabilità dell'etere.

Per ottenere il collodio si prepara dapprima la cellulosa nitrica, quindi si scioglie questa nell'etere.

Per preparare la cellulosa nitrica si conoscono due metodi principali: il primo giova per operare in piccolo, l'altro per operare in grande.

Primo metodo.

Nitrato di potassio	gr. 1000
Acido solforico (densità 1,4)	» 2000
Cotone cardato secco	» 100

Si mescola l'acido col nitro in una terrina verniciata e vi si immerge tosto dopo il cotone, il quale si rimescola con bacchetta di vetro, in modo da imbevervi costantemente. Dopo 10 o 15 minuti si toglie il cotone, si lava in gran copia d'acqua fredda, si spreme il cotone e si lava più volte cambiando l'acqua, finchè questa non presenti più reazione acida, giova meglio operare in una corrente d'acqua. La pirossilina o cellulosa nitrica compressa si fa asciugare all'aria libera, evitando una temperatura troppo elevata perchè il calore di una stufa e talvolta anche il calore dei raggi solari diretti potrebbero infiammare la pirossilina. Se con questo metodo si vuole preparare maggior quantità di prodotto, si deve operare in due o più volte.

Secondo metodo

Acido solforico a 1,84	gr. 1000
Acido nitrico a 1,40	» 500
Cotone cardato, essiccato a + 100°	» 55

Mescolati i due acidi e lasciata raffreddare la miscela fino a + 30° in recipiente di vetro a larga apertura, si introduce a poco a poco il cotone nel recipiente, evitando che la temperatura si elevi, e dopo 24 ore se la temperatura ambiente è di + 35°, dopo 36 o 40 ore, se la temperatura è di + 25°, si lava e si fa seccare il cotone, come si disse più sopra.

Dovendo trasportare a grande distanze il cotone fulminante, si usa, per precauzione, di collocarlo in recipienti di vetro pieni di acqua. Però nei laboratori si conserva asciutto, perchè si crede che l'umidità, se non è la sola cagione, per lo meno è una di quelle che ne favoriscono l'alterazione. Questa consiste nella sua trasformazione in una sostanza amilacea gelatinosa, insolubile nell'etere e non più infiammabile, e in acido ossalico.

Per avere il collodio si adotta la seguente formola

Pirossilina	gr. 7
Etere, della densità 0,120	» 54
Alcole a 90°	» 22

Si scioglie il cotone fulminante nella miscela di alcole e di etere.

Per avere il *collodio elastico* si aggiungono alle dette sostanze 7 grammi d'olio di ricino.

Si crede che la pirossilina del collodio sia una miscela di cellulosa di- e trinitrica

$$(C^6H^8(AzO^2)^2O^5 \text{ e } C^6H^7(AzO^2)^3O^5).$$

Essa è insolubile nell'etere e nell'alcole separati, ma lo è nell'etere alcolizzato.

Il collodio può servire come recipiente di altri medicamenti più attivi, così, se vi si aggiunge $^1/_2$ di percloruro di ferro cristallizzato, si ha un collodio

più consistente, se vi si aggiunge $^1/_{40}$ di sublimato corrosivo, si ha il *collodio camoscio*. Al collodio si possono ancora aggiungere composti di morfina e di altri alcaloidi. Si ottiene il *collodio opacizzato* o *vescicatorio* col mezzo della tintura di cantaridi.

Eccone la formola:

Cantaridi	gr	10
Etere etilico	»	40
Acido acetico cristallizzabile	»	4
Alcole	»	10

Dopo alcuni giorni di maceramento si filtra la tintura e vi si immerge il cotone fulminante.

Il *collodio rubefacente* si ottiene aggiungendo al collodio $^1/_{10}$ circa di essenza di senapa.

Il *collodio di gutta perca* chiamato ancora *gomma*, è una soluzione di gutta perca nel cloroformio, ma esso non vale il collodio comune, specialmente per la difficoltà maggiore con cui si evapora.

COLLODIO (*chim. fot.*). — Per gli usi fotografici il collodio è composto di cotone o carta fulminante sciolta nell'etere misto ad alcole in varie proporzioni, contenendovi per entro qualche ioduro e qualche bromuro, fluoruro e cloruro. Questo liquido può o meno mantenersi, versato sopra una lastra e opportunamente prosciugato, formare ben tosto una pellicola solida, sottilissima, perfettamente trasparente, che contiene ioduri e bromuri, i quali, al contatto del bagno sensibilizzatore di nitrato d'argento, danno successivamente alla formazione d'ioduro e bromuro di argento sensibili alla luce dell'argento nella camera oscura.

Il cotone fulminante sciolto nell'ammoniuro di rame fu usato da Schwentzer dieci anni or sono, e per la questo metodo perfezionato da Monckhoven, con esito tosto in dimenticanza, al pari dei così detti *collodio mineralè* di Garnier, che non era veramente un collodio, bensì una soluzione densa di silice sciolta con cui si otteneva sulla lastra uno strato assai durevole di silice in istato sottilissimo, contenente ioduri e bromuri.

La carta fulminante si adopera più spesso in Germania ed Inghilterra, vi si usa pure un misto di cotone e di carta fulminante.

Essendo formato il collodio con liquidi molto volatili, fa d'uopo adoperare la lastra collodiata qualche minuto dopo che la sensibilizzata, se non vogliasi rendere lo sviluppo lentissimo od anche impossibile. Per serbare pronta la lastra collodiata e sensibilizzata anche dopo molto tempo, in luoghi ove non si può aver pronti i liquidi, lo stagnino, e la tavola, si copre lo strato con varie soluzioni che lasciano la superficie del collodio sempre atta a ricevere con efficacia l'opera della luce, e sono il miele, l'albumina semplice o mista, il latte, il caffè, l'amido, la birra, la dextrina, la glicerina, la gelatina, la mucilagine di semi di lino, lo sciroppo di frutta, i balsami, la colofonia sciolta, la vernice d'ombra al cloroformio e simili.

Gl'ioduri e bromuri che si mescolano nel collodio sono quelli di cadmio e d'ammonio più frequentemente, ed anche quelli di potassio, sodio, magnesio, litio, ferro, zinco ed arsenico, di ordinariamente, e talvolta mercurio. Alcuna volta si aggiungono dei cloruri delle stesse basi, il cloro-bromuro di calcio, ecc.

Nelle Fotografiche pratiche si discorsero le varie dose e manipolazioni, più si dirà in generale del collodio fotografico.

La proporzione di uno di cotone per cento di liquido, formato da due parti d'etere a 62° ed una d'alcole a 40° coll'aggiunta d'uno per cento di carburi e bromuri, costituisce un buon collodio fotografico. Il cotone nei collodi dei vari fotografi varia da 0,75 ad 1,25 per 100, secondo la stagione, il genere di fotografia, e la qualità del cotone stesso, che pur troppo è sono variabile anche presso i migliori fabbricanti. Nei tempi caldi si mette meno di cotone, perchè quando lo strato riesce troppo spesso manca di uniformità. Ma non bisogna passare il punto convenientemente, perchè, troppo liquido, il collodio perde gran parte della sua sensibilità.

Nel collodio fotografico ordinario l'etere è sempre in maggior quantità dell'alcole, che v'entra nella proporzione di almeno un quinto e si può due quarti di tutto il liquido. Ma nei paesi caldi, come nelle nostre provincie meridionali, l'etere è quasi bollente alla temperatura ordinaria. In tal caso possesi far uso del collodio alcoolico, con speciale qualità di cotone è sciolta in 100 d'alcole per 25 d'etere solfatato.

Usando la carta, Mawson Lyte adopera quel tanto di alcole che basta appena a renderla solubile in 30 d'etere, e poi aggiunge 20 d'alcole in cui sono sciolti gl'ioduri e bromuri. Questa preparazione separata di un collodio denso e di un liquido contenente gl'ioduri e bromuri, che poi mescola insieme, si fa per per un altra guisa ragione. Se i cristalletti o la polvere loro si introducessero direttamente nel liquido insieme al cotone, ne resterebbe sempre una porzione, ancora non sciolta, sospesa nel liquido denso, e ne verrebbero macchie nella prova fotografica. Di più, reagendo in modo ancora non ben noto i composti d'iodo coll'alcole e l'etere ne mutano una parte in aldeide ed acido acetico, il quale attacca a sua volta i composti stessi aggregandosene sodio, guastando insomma il collodio. Vi sarebbe adunque tenere separato il collodio denso e la soluzione alcoolica degl'ioduri, per mescolarle nelle volute proporzioni non molto prima di usare il collodio.

Se nel liquido alcoolico si volessero far entrare degl'ioduri solubili soltanto nell'acqua, sarà necessario triturarli in un mortaio in tanto d'acqua

che basti appena alla soluzione. Ma è più prudente il lasciarli, perchè l'acqua introdotta nel nel collodio rende lo strato poco aderente alla lastra.

Il collodio deve essere con 3 di cotone per 100 d'etere ed alcole, quest'ultimo mescolato $^1/_3$ dell'etere. Si può conservarlo perfettamente per varii mesi ed anche un anno e più. Per riconoscere se è vecchio con prontezza basta allungarlo d'alcole e collodionare una lastra. Le strisce dev'essere di perfetta trasparenza, lucide e brillante come se fossero cristallo, non si deve screpolare e cadere in scaglie quando si procura di staccarlo dalla lastra, perchè si rinderebbe per ad ogni rapida mutazione della temperatura.

Ma per questo la prudenza consiglia di non comporre molte provvisti di collodio fotografico alla volta, tenendo solo presso il collodio denso ed il liquido adoperato importantemente, ogni fotografo ne ha necessariamente della costoro quantità, e deve sapere in quel modo si possano conservare il più lungamente che si possa, tanto più che lo medesimo stesso non è buono appena mescolato e deve conservarsi per tre o quattro giorni almeno prima adoperarlo se vogliam perfetto. La sua conservazione richiede che sia tenuto al oscuro in vasi pieni, ovvero tutto ciò che rende liberi i vasi ed il liquido. Si conviene portarlo alcole ed etere neutri ed puri per quanto è possibile. Si potrebbe aggiungere al collodio poca cosa di cacciore o di fluoruro di potassio per mantenerlo incolore, ma con ciò si perde della sensibilità e della finezza nei particolari della fotografia. Torna meglio mettere un pezzetto di sodione che si sciolga nell'etere libero di mano in mano che si forma, la sensibilità tuttavia si perde un tanto. Ad ogni modo, quando si voglia ottenere una prova con poca luce, o in brevissimo tempo, bisogna essere collodio appena composto.

In generale, il collodio fresco è molto viscoso, e fornisce una pellicola rubusta, che tende a restringersi, ma che aderisce fortemente alla lastra. Col tempo diviene più fluido, e finisce per nel dare una strisce poco aderente, sottilissimo, che si strappa durante le lavature.

L'alcole è meno soggetto a guastarsi che non sia l'etere in presenza degli indori e bromuri, perciò si userà in più forte proporzione quando si debba tenere il collodio a lungo. Se vogliamo aggiungere, bisogna badare che sia assai rettificato, e, meglio ancora, assoluto, poichè anche a 40° contiene troppa acqua e ha molta tendenza ad impoverirsi.

Ma nonostante mano prova ha esaminato le sostanze impiegate, quanto alle volte le cose migliori forniscono prodotti che non corrispondono alle delicatissime operazioni fotografiche, sovente impedite da mille cause di poco momento.

COLLODII SOSTANZE (chim. gen.). Vedi Cellulosi.

COLLUTORII (*form.*). — Medicamenti che non differiscono dai gargarismi se non in ciò, che sono molto concentrati di consistenza quasi sciropposa, e che talvolta si applicano con pennellino o spagnuolo in qualche parte della bocca che ne ammalata.

COLOCINTEINA (chim. gen.). Vedi Colocintina.

COLOCINTINA (chim. gen.). — Sostanza amara conosciuta nei parenchima della coloquintide (*cucumis colocynthis*) pianta che cresce nell'Arcipelago della Grecia, nell'Egitto ed in altri paesi dell'Africa settentrionale. Fu esaminata da Vauquelin, da Bouchardat, Herberger, Hinrich e Walz, il quale la considerò come un glucoside, attribuendole la formula $C^{36}H^{60}O^{18}$.

Vauquelin la preparò esaurendo la coloquintide (spoglietta dei semi) con acqua fredda, separando il estratto, da cui la colocintina si depose in granelli bianchi, in quali si solidificano nel raffreddarsi. Lebourdais avendo precipitato coll'acetato neutro di piombo la soluzione acquosa e scaldati col carbone animale il liquido filtrato, il quale nel sciorre mise la materia colorante e impedimento anche del principio amaro. Lavando con acqua il carbone, essa gli toglie la colocintina, e si conviene coi lavacri anche il lavacro sono amari. Se ripercepsi dell'acqua con altro carbone normale e questo si tratta con alcole, il quale, posto a evaporare spontaneamente, lasciasse la colocintina in piccoli gruppi vitrei.

Walz procedette ad esaurire la coloquintide con alcole di 84° centes., separò il liquore alcoolico, ne discioglie l'estratto nell'acqua, precipitò con estratto neutro e con estratto basico di piombo, tolse il piombo rimasto nel liquido con acido solfidrico e precipitò il prodotto coll'acido tannico. Il precipitato, che conserva i caratteri resinosi per riscaldamento, fu ripreso con alcole in cui si scioglie; il tannino si fa precipitato coll'acetato di piombo, dal liquido fu tolto il piombo rimasto, mediante acido solfidrico, poi scaldato col carbone animale. Filtrando neutro e evaporando, indi digerendo il residuo coll'etere, la colocintina restò indiscioltta.

È una sostanza amorfa, gialla o bruniccia, duttiva, friabile, di sapore amarissimo, solubile nell'acqua, nell'alcole e meno nell'etere. Il cloro ne precipita la soluzione acquosa; gli acidi ed i suoi deliquescenti ne fanno deporre un precipitato vischioso, insolubile nell'acqua. I acetati di piombo e molti altri sali metallici ne inducono similmente la precipitazione. Possiede azione drastica.

Walz fissandola bollire cogli acidi la sdoppiò in glucosio (7,7 per 100) ed in un altra sostanza, la colocintina $C^{30}H^{50}O^{11}$, che rimane colla forma di una massa resinosa, perdicabile col mezzo dei lavacri acquosi, dalla soluzione nell'etere, ed evaporando.

Veramente dal confronto delle due formole, quella della colocintina e l'altra della colocintina, le sdop-

piamente deve succedere nella separazione di più prodotti, tra cui lo zucchero e la colocintina, e qualche altro di natura ignota.

COLOCINTITINA (chim. gen.). — Sostanza che Walz attribuì concentrata nell'estratto alcoolico della colocinta. Quando si ripiglia con acqua il detto estratto la colocintina rimane indisciolta, ma trattando il residuo con etere, scolorando per digestione la soluzione col mezzo del carbone animale, filtrando, evaporando, ed estraendo coll'alcole assoluto e lasciando il liquido filtrato a svaporare, la colocintina si depone in cristalli bianchi e scolorati, solubili nell'etere.

COLOFENE, $C^{30}H^{24}$ (*Sesquiterebene*, $C^{15}H^{24}$ di Berthelot) (chim. gen.). — È un carburo polimero dell'essenza di trementina. Deville lo prepara mescolando l'essenza di trementina con $^1/_{20}$ del suo peso di acido solforico concentrato (1) entro palloni contenuti in acqua raffreddata. Dopo 24 ore di contatto si distilla lo strato superiore e raccogliesi ciò che passa a 310° circa. Questo liquido viscoso si purifica ridistillandolo sopra lega di potassio e sodio.

Secondo Liam, si trova fra i prodotti dell'azione dell'iodo sulla canfora. Formasi pure trattando l'essenza di trementina col cloruro di zinco o anche distillando rapidamente la *colofonia*.

È un liquido di odore aromatico, il decresce ad alto grado, così la luce trasmessa è incolora e per rifrazione è di un bel colore d'indaco. Sulla luce polarizzata è affatto neutro. Densità 0,940 a 9°. Bolle a 310°.

Assorbe l'acido idroclorico senza però formare un composto stabile, perchè il composto ottenuto cede l'acido cloridrico al carbonato calcare. Questo cloridrato, $C^{30}H^{24}, 2HCl$, distillato sulla calce viva, dà origine ad un isomero che Deville chiama *colofene*, il quale non presenta il fenomeno del decremento.

Il colofene si combina direttamente al cloro e produce $C^{30}H^{24}Cl^6$ in forma di aghi sottili, solubili in alcole. Questo corpo scaldato in una corrente di cloro produce il *clorocolofene*, $C^{30}H^{18}Cl^6$.

Berthelot considera questo carburo come sesquiterebene e lo fa $C^{15}H^{24}$. Ciò lo deduce specialmente dall'azione dell'acido idroclorico sul colofene.

Facendo agire a 250° sul colofene 20 volte il suo peso d'acido idroclorico, si ottengono principalmente 1° *idruro di pentadecile* formato secondo il detto chimico, conforme all'equazione

$$C^{30}H^{24} + 4H^2 = C^{15}H^{34}.$$

2° *idruro di decile*, $C^{10}H^{22}$; 3° *traccie d'idruro d'amile*, C^5H^{12}.

(1) Secondo Berthelot, $^1/_{20}$ d'acido solforico non basta per trasformare tutta l'essenza di trementina, per cui occorre un secondo trattamento coll'acido solforico e adoperare $^1/_5$ in peso dell'acido nella prima operazione.

Lo stesso Berthelot osserva pure 1° che tali prodotti si ottengono egualmente dal colofene e copaione, per quali è ammessa la formola $C^{15}H^{24}$, 2° che nessun carburo contenente C^{30} bolle al disotto del 360°, ed invece quelli, conosciuti, contenenti C^{15} bollono dai 250° a 310° circa, 3° infine la densità di vapore del colofene 11,13 (teoria 9,53), trovata da Deville, non è una prova valida per la formola $C^{30}H^{24}$, perchè l'alta temperatura a cui è fatta l'esperienza (metodo di Dumas) può trasformarlo in un isomero, e anche perchè il colofene di Deville conteneva una certa quantità di *diterebene* che ne aumenta il peso molecolare.

COLOFONICO ACIDO (chim. gen.). — È la parte della colofonia meno solubile nell'alcole, detta da Berzelius resina γ. Si produce anche per l'azione del calore sull'acido pinico.

COLOFONIA (chim. gen.). — Detta anche *resina di pino*, *arcanna*, *pece secca*. È quella sostanza resinosa che rimane come capo morto dalla trementina, quando è distillata con acqua per estrarne l'olio volatile od essenza. Consta di parecchie resine, d'indole acida, meno resinosa, e principalmente di acido pinico, che vi è nella proporzione maggiore, con acido silvico, acido colofonico e qualche volta acido pimarico. Tali acidi resinosi sono isomerici fra di loro ed hanno per formola comune $C^{20}H^{30}O^2$, e risultano probabilmente dall'ossidazione dell'essenza di trementina con eliminazione degli elementi dell'acqua.

$$\underbrace{2C^{20}H^{16}}_{\text{essenza di trementina}} + O^2 = \underbrace{C^{20}H^{30}O^2}_{\text{acido pinico, ecc.}} + H^2O$$

Ora la colofonia è di un giallo pallido o dorato, ora di un giallo bruniccio e meno trasparente, e ciò a seconda del grado di calore a cui fu sottoposta durante la distillazione. Quando la trementina non distillata col mezzo del vapore e sotto la pressione di circa 10 atmosfere, in allora può essere ottenuta pressochè incolora (Pachin). Ha splendore vitreo; fredda è fragile, con frattura concoide, riducibile in polvere di un bianco giallastro. Varia nel peso specifico da 1,07 a 1,08. È insolubile nell'acqua, solubile facilmente nell'alcole, nell'etere, nello spirito di legno, negli olii fissi e volatili.

Trattata col petrolio non vi si discioglie che parzialmente, e la parte indisciolta vuolsi che sia identica coll'acido pinico che fu alterato dall'azione dell'aria. Si scioglie nell'acido nitrico, ma nel tempo stesso rimane decomposta.

Può combinarsi cogli alcali e con altre basi, e le combinazioni pigliano nome di resinati, ed anche di saponi resinosi (quelli cogli alcali), perchè solubili nell'acqua, con cui formano soluzioni spumeggianti. La sua saponificazione si compie facilmente, tanto cogli alcali caustici, quanto coi loro carbonati.

Quando si scalda comincia a rammollirsi tra 60 e 70°, si fonde a 135°, a più alto calore sprigiona dagli olii volatili, si imbrunisce e sogiacerà dell'acido sylofolico. Se poi si scalda a grado a grado, entro storta, in parte distilla indecomposta ed in parte si scompone in prodotti gazosi ed in olii volatili, tra cui il Deville trovò dal terebene e dal colofene, un ultimo formato dagli olii vischiosi, con un buon residuo di materia carbonosa. Allorchè si ne fa la distillazione in grande dentro storta di lamiera di ferro, i gas che si svolgono nella prima metà della distillazione contengono, oltre ai componenti dell'aria, 15 per 100 di anidride carbonica, 11,5 di ossido di carbonio, 5,9 di etilene e di metilene, a più alta temperatura l'ossigeno scompare la proporzione dell'anidride carbonica aumenta ed in ultimo appare una tenue quantità di idrogeno protocarbonato. L'ultima parte del prodotto condensabile che distilla è un liquido giallo mobile, fortemente colorato, detto essenza di ragia il quale sottoposto a distillazioni frazionate fornisce dapprima del colofenene, indi un carbone attraente indifferente, che bolle a 160°, ed ha le proprietà e l'odore dell'essenza di trementina, e che forse è identico col terebene di Deville. Nell'ultimo stadio della distillazione secca passa un olio denso e fluorescente, detto olio di paraffina ed olio di ragia, il quale, dopo essere trattato dalla calce viva, corrisponde alla formula $C^{20}H^{30}O$, e rettificato, o trattato di nuovo colla calce, ha la formula $C^{20}H^{30}O$ (Schnell). Operando al calore rosso la colofonia sprigiona una mescolanza di gas combustibili che ardono di fiamma luminosa, la quale fu sperimentata, ma non proficuamente, per l'illuminazione.

La colofonia si usa sopratutto per vernici e cementi, per la spalmatura delle navi, per la preparazione di stucchi e nella saldatura dei metalli. Se ne fa anche un consumo notevole nella fabbricazione del sapone giallo, e se ne tenta la mescolanza, fino al 10 per 100, nelle candele steariche di qualità inferiore. Tra prodotti della sua distillazione senza si sogliono adoperare la parte più volatile se contiene dell'essenza di trementina, la più densa per fabbricare sapone e per materia lubrificante.

COLOFONINA, $C^{20}H^{30}O^{2}$ (chim. gen.). — Rettificando i prodotti della distillazione della colofonia si ottiene (circa 6 a 7 per 100) un liquido bollente a circa 125° chiamato dai fabbricanti essenza rosa.

Recentemente fu trovato (Tuchberne, 1870) che lasciando a ed per qualche tempo la detta essenza rosa, si può estrarre mediante soluzione acquosa un idrato, $C^{20}H^{30}O^{2}H^{2}O$ detto dall'autore idrato di colofonina. Questo è bianco, sodoro debolmente solubile in alcole, etere e acqua. Cristallizza in prismi, si calcina fonde e poi volatilizza. Si può disidratare ed ottenere la colofonina, $C^{20}H^{30}O^{2}$.

Il bromo coll'idrato di colofonina sembra dare il derivato tetrabromico. Gli acidi solforico, fosforico, nitrico, arsenico e citrico, in soluzione, ed in presenza d'alcole, colorano questi idrati in verde, reazione che è caratteristica.

COLOFONONE, $C^{10}H^{16}O$ (Schnell) (chim. gen.). — Prodotto della distillazione della colofonia bollente a 97° e separabile per distillazioni frazionate. Incoloro, rifrange la luce, densità 0,84, densità di vapore 5,1 (aria = 1) a 73,6 (H = 1). Scaldato in vase chiuso svolge odore di menta. Si scioglie in acido solforico e acido cloridrico. L'acido nitrico lo resinifica.

COLOMBICO ACIDO (chim. gen.). — Acido che Bordacher estrasse dalla radice di colombo (menispermum palmatum L., cocculus palmatus Dec.). Si ottiene lasciando l'estratto alcoolico della radice, sciogliendo l'estratto con acqua di calce e saturando la soluzione con acido cloridrico. L'acido colombico precipita in fiocchi bianchi ed amorfi di forte reazione acida, quasi insolubili nell'acqua fredda, facilmente nell'alcole, scarsamente nell'etere freddo. Ponendo a svaporare la soluzione alcoolica, rimane coll'aspetto di una vernice gialla.

La soluzione alcoolica non è precipitata dall'acetato di rame, ma con quello di piombo, neutro, fornisce un precipitato bianco e copioso che essicato a 130° contiene 33,53 per 100 di ossido di piombo, onde ne lo dedotta la formula $3PbO,2C^{20}H^{20}O^{4}$. Essicato a 100° contiene $5H^{2}O$.

L'acido colombico essicato a 113° fornì, nell'analisi, dei numeri corrispondenti alla formula empirica $C^{20}H^{20}O^{4}$ ($C^{20}H^{20}O^{4}H^{2}O$).

COLOMBINA, $C^{20}H^{20}O^{7}$ (chim. gen.). È detta anche principio amaro della radice di colombo. Fu studiata da Wittstock, da Liebig e quindi da Bordacher.

Per prepararla si comincia con alcole di 75° e la radice di colombo, si mesce l'estratto più completamente che sia possibile si discioglie nell'acqua, si agita la soluzione per qualche tempo con volume eguale di etere, si decanta con sifone il liquido etereo, si filtra e si fa svaporare la parte maggiore dell'etere. La colombina cristallizza, ma vuol essere purificata, ed a ciò si lava con etere freddo, si spremono fra più doppi di carta bibula, si fa sciogliere nell'etere bollente ed assoluto, si concentra la soluzione fino ad ottenere un quarto del volume. La maggior parte della colombina si depone quasi scolorita, e il rimanente resta disciolto nell'etere insieme colla materia grassa. Quella che si depone, e già separata dalla materia grassa, si fa cristallizzare più volte dall'etere. Si assicura che è pura da ciò che si sciolga nell'acido acetico senza che si ne disgreghino goccioli oleosi.

La colombina cristallizza in grani ottaedrici o in

colle modificazioni g^1h^1 ed a^1, $mm = 125°30'$ $a^1h^1 = 123°29'$. I suoi cristalli hanno le faccette splendenti, ma non hanno la sfaldatura in una sola direzione. È inodora, di sapore amarissimo, neutra perfettamente alla carta probatoria. Si fonde a blando calore. Si scioglie parcamente nell'acqua fredda, nell'alcole e nell'etere, ma vi è più solubile quando sono bollenti, comparte alla soluzione l'amarezza che le è propria. L'alcole bollente di 83° 5 cent. ne scioglie circa da $^1/_{60}$ ad $^1/_{80}$. È solubile eziandio, ma in tenue quantità, negli olii volatili, e più copiosamente nella potassa caustica, d'onde è precipitata dagli acidi senza che abbia sofferta alterazione. L'acido acetico la discioglie, e la abbandona poi per evaporazione, ed essa rimane in istato cristallino. L'acido solforico la scioglie in giallo-arancio, lentamente cangiando al rosso scuro; diluendo con acqua, si depongono fiocchi bruni. Nè i sali metallici, ed la noce di galla la precipitano dalle soluzioni. La sua formula di composizione fu dedotta dalle analisi di Buchner, che vi trovò: C 65,20, H 5,98: il calcolo avrebbe condotto, per $C^{40}H^{30}O^{7}$, a C 65,3, H 5,7 ed O 29,0.

COLOMBINA (*chim. agr.*) — Così vien chiamato il fimo dei piccioni, il quale viene riguardato con ragione come uno dei più potenti ingrassi di cui possa disporre la nostra agricoltura. Gli antichi scrittori georgici latini mostrano quanto stimassero tale specie di governo pel terreno, e Varrone nel suo prezioso libro *De re rustica* dice le seguenti parole parlando dei colombi: « Questi volatili sono nettissimi, per la qual cosa il custode della colombaia deve nettarla parecchie volte al mese; e lo sterco che lorda il luogo è tanto acconcio per l'agricoltura, che alcuni autori hanno scritto essere questo il miglior concime » Quasi colle identiche parole lodano la colombina e Columella e Plinio.

Pier de' Crescenzi, il Tanara ed altri scrittori italiani di agricoltura dei secoli e nei più vicini non cessano di mostrare l'alto prezzo che le si annette dal coltivatore, ed Ouviere de Serres dice:

« Il primo ed il migliore letame, sopra il quale si possa calcolare, è quello del piccione, a motivo del suo calore, maggiore di ogni altro, per cui si rende proprio a qualunque uso in agricoltura, di modo che poco vale per molto, a condizione però che l'acqua sopraggiunga subito dopo per correggere la sua forza, altrimenti sarebbe più nocivo che utile, mentre solo, senza essere temperato dall'umidità, abbrucia tutto ciò che tocca »

Del rimanente, che gli escrementi dei colombi siano un preziosissimo ingrasso, lo sanno benissimo i pratici eziandio, ed i contadini bolognesi, così solleciti nel coltivare la canapa, la quale è forse nell'Italia centrale l'unico esempio di coltivazione intensiva, per dirla con vocabolo moderno, mettono questi nel novero dei concimi da stadera, cioè di quelli che compensano a peso, nella stessa misura che fanno le penne, la rizza ed il corno tornito, la fecaccia di semi di ricino, ecc. La preziosità di questo ingrasso dato ai campi è dovuta alla quantità di azoto e di acido fosforico che desso contiene. Il Boussingault assicura che 100 p. di escrementi di piccioni contengono 9,6 di azoto quando sono essiccati, ed 8,30 allorchè si trovano in istato normale. Questo però al organo si estrae dalla colombaia, giacchè appena prodotta ed in istato fresco le stesse Boussingault e Payen la trovarono costituita nel seguente modo.

Acqua	618,00
Azoto	34,40
Acido fosforico	32,50

La quantità di azoto che contiene si perde in parte col lasciarla soggiornare nelle colombaie, ed a questo proposito sembra giustissimo il precetto di Varrone da noi sopra riportato, di raccoglierla con molta sollecitudine e conservarla senza che ne vadano dispersi i principii fecondatori. Che la perdita infatti vi sia, è dimostrato dal seguente ragionamento.

Negli escrementi rimasti in colombaia si trova il 96 per 1000 di acqua, che corrisponde in circa a poco più di un sesto di quella che vi si trovava originalmente, cinque sesti dovranno quindi essere evaporati, e 1000 chilogr. di colombina si troverebbero ridotti a 167; ma se l'azoto non fosse scomparso in parte coll'acqua, ivi dovrebbe trovarsi chil. 34,40 dello stesso corpo, mentre non se ne trovano realmente che chilogr. 13,86, quantità che equivale a poco più della metà.

L'azoto di cui è ricca la colombina è in essa per la maggior parte costituito in istato di acido urico, e questo si scompone con facilità.

Ma non è pel solo azoto che la colombina è ricca. Il Girardin analizzandola vi trovò

Acqua	790,0
Materie organiche	181,1
Sali diversi	22,8
Sabbia e ciottoli	6,1

Il Pierre, esaminandone un saggio estratto da una piccionaia, da dove erasi raccolto il prodotto escrementizio dei colombi per la durata di un anno, vide che nel momento in cui stava per essere amministrata ai campi, sopra 1000 p. conteneva:

Acqua e materie combustibili	691,8
Ceneri	308,2
	1000,0

È cosa facile il concepire di quali qualità siano dotate quelle ceneri, quando si riflette che i piccioni

sono gravissimi per eccellenza, ed è che non si mancheranno nè i fosfati, nè la potassa. Infatti il Wolff dà per componenti il fiato del colombo le seguenti materie:

Acqua	250 per 1000
Ceneri	278 »
Potassa	18,0
Soda	1,0
Magnesia	9,0
Calce	26,0
Acido fosforico	32,0
Acido solforico	6,0
Silice	166,0
Azoto	17,0

Dalla composizione riconosciuta ognuno vedrà ora altro quanto possa convenire l'uso di questa ingrassa. Al dire del Girardin, 100 colombi danno in un anno da 810 a 970 litri di colombina, nel paese di Caux, ed in prossimità al Paese di Caux, vuole che 600 capi ne rendano in un anno un buon carro. Gerdier ci assicura che con 700 od 800 piccioni in Normandia si crede poterne concimare un ettaro di terreno.

La qualità di questo speciale ingrasso può dunque essere riassumendata per gli effetti al buon guano come mai accade pertanto che siano così poco curati quegli uccelletti, che pure danno ottimo manicaretti per la tavola? Sarebbe per desiderabile che i coltivatori prestassero maggiori cure a questi volatili, i quali, allorquando siano serrati al volo, cercano sempre il loro sostentamento lungi dall'abitato. Ma un pregiudizio si aggiura sul loro capo, ritenendosi siano causa di grandi guasti nei seminati. Questo non è vero se si parla di cereali. Un agronomo belga ebbe la pazienza di esaminare per molti anni di seguito il contenuto delle stamaco di parecchi colombi, ed assicura che nei medesimi non si dando mai il caso di trovarvi un solo seme di pianta utile. Le masse alimentari erano sempre composte di semi di erbe inutili e nocive.

Di questa sostanza fecondatrice gli agricoltori che ne usano maggiormente sono i Bolognesi, che ne spargono sopra i loro canepai, come dicemmo, e con la mescura Filippo Re, in ragione di 10 ad 11 ettolitri per ettaro.

Nè si solo canepai si dà questo governo, ma se ne ammaestra eziandio alle ortaglie, particolarmente se siano i terreni ad orta freddi e tenaci. Allorquando si dà al cavolpaio bisogna spargerla in momento nel quale non soffi vento, e minacci nell'istante una pioggia.

Taluni adoperano la colombina per ingrassare le viti. Nella provincia di Reggio nell'Emilia viene serbata per le pratarie, e se ne lodano assai. Nel Maceratese in danno ai magioli delle viti, e l'apprezzano talmente, che vi sarebbe considerato poco curante del proprio ben essere quel contadino che ne ne spropriasse vendendola ad altri. Però nel somministrarla alle viti hanno l'avvertenza di tenerla alquanto lontana dalle radici.

In Francia è pure molto apprezzata, ed i Fiamminghi sogliono mescerla alla loro *gadoe*, della quale ritengono che ne esalti le proprietà fecondatrici, e questi diligenti agricoltori attribuiscono le belle raccolte di lino che fanno all'uso della colombina. Ed a questo ingrasso eziandio gli stessi si chiamano debitori della portentosa rendita in colza.

Dove però la colombina produce mirabili effetti è quando si ammaestra ai cereali coltivati in terreni freddi e tenaci, ed i quali al cadere del inverno mostrano aver sofferto per il gelo. Allorchè si accorge che i cereali coltivati vegetano con una vita languida e stentata, non avvi mezzo migliore per riamarli di quello di somministrare loro un supplemento di materia alimentare, spargendovi sopra della pollina o della colombina in polvere.

Non è soltanto ai cereali ed alla canapa, non che al lino ed alla colza che torni giovevole questo ingrasso, ma anche al tabacco ed alle proteria stabili.

Tuttavia in ogni caso bisogna sempre somministrarne parcamente, perchè, come abbiamo veduto, e lo aveva osservato anche lo stesso Olivier de Serres, fermentando con estrema celerità, secondo della fermentazione copia grandissima di ammoniaca, le piante che ne approfittassero soffrirebbero non poco, fino a morire.

COLOMBO (RADICE DI) (*chim. gen.*) — La radice di colombo contiene *colombina*, *berberina*, *acido colombico* forse in stato di colombato di berberina, *amido*, *materia colorante*, *materia grassa*, *materia cerosa*, ecc. Boedeker suppose che la berberina e l'acido colombico derivino dalla colombina, mercè l'addizione degli elementi dell'ammoniaca, conforme all'equazione:

$$\underbrace{4(C^{20}H^{12}O^{7})}_{\text{colombina}} + 2AzH^{3} = \underbrace{2C^{40}H^{19}AzO^{5}}_{\text{berberina}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^{11}}_{\text{ac. colombico}} + 5H^{2}O$$

La radice di colombo opera con violenza sull'economia animale, in ispecie allorquando se ne amministri l'estratto che sia ricco di colombina, dacchè sembra che a questo principio appartengano le qualità drastiche della radice stessa. L'estratto ciarro, ripreso con acqua per separarne il grasso e la cera,

ucciso un cavallo a cui ne fu amministrato per via di una ferita.

COLOQUINTIDE (*chim. gen.*). — È il frutto scorzeciato del cucumis colocynthis, famiglia delle cucurbitacee, pianta originaria del Levante e che si coltiva in qualche giardino, ove si riconosce dallo stelo che si arrampica, simile a quello della brionia, dal frutto globoso, giallo, grosso come un arancio, contenente una polpa bianca, spugnosa, con semi sparsi nel suo interno, di sapore amarissimo.

Fu analizzata da Meissner e Braconnot. Meissner vi trovò:

Olio amaro grasso	4,2
Residuo insolubile nell'etere	13,2
Principio amaro (colocintina)	14,4
Materia estrattiva un po' amara	10,0
Gomma	9,5
Bassorina	3,0
Fibra legnosa	19,2
Materia estrattiva ricavata col mezzo della potassa	17,0
Fitomucella	0,6
Fosfato di calce	2,7
Fosfato di magnesia	3,0
Acqua	5,0
	101,8

Braconnot ne estrasse:

Resina	4,3
Resina con colocintina	41,4
Bassorina, e gomma particolare	18,6
Sostanza azotata	21,4
Acetato di potassa	7,2
Sale deliquescente a base di potassa insolubile nell'alcole	7,1
	100,0

Sono analisi vecchie, imperfette, per cui sarebbe pur conveniente che fossero rinnovate per determinare più al giusto la composizione della coloquintide (vedi COLOCINTINA e COLOCINTITINA).

COLOQUINTIDE (*farm.*). — Fu nota ed usata anche dagli antichi. È un drastico violento, che si amministra in polvere, in estratto, in tintura, e raramente da sola, nell'idropisia passiva, nell'apoplessia nervosa e nella mania. Faber estrasse dalla coloquintide 15 per 100 di una resina, fornita di azione drastica, e che somministrò in forma pillolare, in dose di 12 a 50 milligrammi.

Spesso le si associano l'aloe, la scammonea, l'estratto di giusquiamo per moderarne l'azione.

COLOQUINTIDE (*chim. tox.*). — Orfila riconobbe che la coloquintide amministrata in dose eccessiva può indurre effetti gravissimi, con infiammazione dello stomaco e degl'intestini, e può considerarsi come veleno. Mancano le indicazioni necessarie per averla a riconoscere in caso che se ne facesse ricerca per perizia legale. Farebbe d'uopo cercarvi la colocintina, e dedurre dalle sue qualità caratteristiche il modo di dimostrarne l'esistenza. Pur troppo non è nota rispetto ad essa veruna di quelle reazioni caratteristiche onde vanno distinti altri principi conformi, come la colchicina, la picrotossina, ecc., e sarebbe argomento degno di studio. Nondimeno, in caso che si sospetti che sia stata amministrata la coloquintide in proporzione nocevole, o per dose soverchia di medicamento, o per altro, farà d'uopo procedere come per la scoperta della colchicina, indi esaminare se dia le reazioni di un glucoside, e poi cercare i caratteri differenziali fra la detta colchicina e la colocintina.

COLORANTI MATERIE (ESTRATTI PER USO TINTORIO DELLE) (*chim. tecn.*). — I progressi della chimica agevolarono al tintore l'estrazione e l'adoperamento delle materie coloranti di origine organica, e principalmente vegetale, in istato più puro e più concentrato di quello che si facesse nei tempi addietro, per cui nell'Opera nostra non tralasceremo di fornire i particolari convenienti per la preparazione degli estratti tintorii, come di cosa che spetta alla scienza ed alla pratica del chimico manifattore.

In diverse parti dei vegetabili, radici, legni, frutti, foglie, fiori, si contengono dei principii quali o posseggono un dato colore già formato, ovvero sono atti a trasformarsi in materia colorante mercè alcune operazioni, le quali consistono in una specie di fermentazione, od in una ossidazione diretta, od in una digestione operata all'aria, in contatto di una sostanza alcalina, con cui mutano e modificano la loro natura. Perciò si fa distinzione tra *principii coloranti* e *principii colorabili*, i colorabili anzi, stando al Preisser, sarebbero i soli che primitivamente esistono nelle cellule del vegetale, e che poscia, per azioni diverse, o ne' loro ricettacoli stessi o dopo l'estrazione si convertirebbero nei coloranti. Ma, da quanto si conosce, la dottrina del Preisser sembra troppo generale, certo è che talvolta il principio colorante deriva da un colorabile originario, ma altre volte pare che sussista tutto formato. Ciò che possiamo tenere per sicuro è il fatto, che nel numero maggiore dei casi un vegetabile contiene due o tre principii, tra coloranti e colorabili, accompagnati insieme, e che poi si giunge a separarli mediante le opportune operazioni.

Tutte le materie coloranti sono solide, inodore, e generalmente insipide. Parecchie possono cristallizzare in aghetti splendidi; tali sono l'*indigotina*, l'*alizarina*, la *luteolina*, l'*emotossilina*, la *brasilina*, la *cristaromaina*, la *quercetrina*, ecc. Altre hanno apparenza di resine (*eucurina*, *santalina*, ecc.);

altro uno o globoso, e si nascono le meglioste. In tutto questo hanno talvolta colore differentissimo da quello che sono in stato di purità. La cartamina secca ha l'apparenza del rame, mentre è di un rosso arancio a caldo e giallo a freddo.

Per estrarre le materie colorante si pongono in opera molti diversi, per lo più i solventi, e questi ora sono l'acqua, ora l'alcole, ora il solfuro di carbonio, ora la glicerina, a seconda della disposizione delle materie a sciogliersi piuttosto in uno che nell'altro veicolo, ed a seconda che un veicolo può che l'altro ma capace di estrarle può essere di sostanze eterogenee che le tolgano valore. L'acqua e l'alcole sono i più usati, del solfuro di carbonio e della glicerina fu proposto l'uso da qualche tempo, ma non è pervenuto divenuto industriale.

E siccome qui importa di ben conoscere l'azione solvente dei liquidi diversi, così riporteremo alcuni particolari intorno a questo argomento.

Le materie coloranti solubili nell'acqua, lo sono sempre più a caldo che a freddo, la loro solubilità sembra crescere colla proporzione di ossigeno che contengono tra i loro componenti. Le soluzioni acquose lasciate a sè si alterano in contatto dell'aria e scolorano, più prontamente ancora quella che sono umide, e poste in uguali condizioni.

Quasi tutte sono solubili più o meno facilmente, per lo più facilmente nell'alcole, spirito di legno, etere, benzina, cloroformio, solfuro di carbonio, olii grassi ed essenziali, e tanto più in ampia quanto sono meno solubili nell'acqua.

Taluna di quelle che non si sciolgono nell'acqua, vi diventa solubile col mezzo degli alcali o degli acidi.

L'emateina, l'indigotina e l'alizarina si sciolgono benissimo nell'acido solforico.

La santalina e l'anchusina si sciolgono nell'acido nitrico.

La cartamina, la santalina e la bixina si sciolgono con agevolezza negli alcali deboli. Incendendo l'alcole o l'etere con acido cloridrico e, meglio, con acido solforico, si ottiene una soluzione pronta e facile di tutte le materie coloranti. Persoz con un liquido formato di quattro parti di acido solforico e di una parte di alcole riuscì ad estrarre la massima parte delle materie coloranti dalle sostanze in cui sono contenute. Ma perchè non debbasi temere nessuno dall'azione degli acidi e degli alcali, fa d'uopo che sia di una data resistenza, le lacche rimangono alterate più o meno profondamente. Nessuno però resiste agli acidi ed alcali concentrati, specialmente coll'aiuto del calore, nessuno all'acido nitrico ed agli altri acidi dell'azoto.

Modo di separare le materie coloranti organiche che si trovano accompagnate. — Se la materia che si vuole ottenere è solubile nell'acqua, si comincia a tradurre concentrato la pianta o l'animale da cui vuolsi ritrarre, e si tratta con acqua fredda o tepida, indi a immergia nel liquido, tenuto in vaso turato con pezzo di pelle bianca e sommolfida affinchè s'impedrisca del tannino e lo precipiti sopra di sè. Tolto per tale maniera il principio astringente, vi si versa dell'acetato basico di piombo o del protocloruro di stagno, i quali, combinandosi colla materia colorante, la precipitano in stato d'insolubilità. Si ripiglia il precipitato, che si lava, si sospende in acqua e vi si fa gorgogliare dell'idrogeno solforato sino ad sembrarsi il metallo, piombo o stagno, rimane in stato di solfuro, mentre la materia colorante si discioglie nel liquido acido o inalterata, o modificata. Si concentra la soluzione o nel vuoto, od all'aria libera, secondo i casi.

Se la materia colorante è poco o punto solubile nell'acqua, sia preferisce di sciogliersi nell'alcole, in allora si tratta a caldo con questo solvente replicando i trattamenti. Parte si depone per raffreddamento, parte resta nel liquido, che poi si distilla per ricuperare l'alcole, da cui si ritrae mista con materia grassa e zucchero, che si tolgono col mezzo dell'etere e dell'acqua calda. Ma il principio colorante non acquista i caratteri che gli sono speciali se non qualora esso fatto ridisciogliere e cristallizzare dall'alcole, o sia stato sublimato, qualora possa essere vaporizzato.

Si può anche incominciare l'operazione estraendo con etere o poi con acqua la sostanza organica che la contiene, per disciogliere i grassi e lo zucchero, indi si ripiglia coll'alcole, oppure collo spirito di legno, o coll'acetone, o coll'acido acetico o l'acido cloridrico alcoolici. Quando si usa un acido fa d'uopo pigliarlo dalla volta chiusione, perchè non distrugga il prodotto utile che si vuole ottenere.

Se la materia colorante fosse di tale natura da resistere all'azione gagliarda dell'acido solforico, in allora potrebbesi valere di questo potente mezzo per separarla dagli altri principi, e si farebbe una mescolanza di quattro volumi dell'acido concentrato per un volume di alcole, si spremerebbe il magma risultante dalla reazione e si diluirebbe con acqua, la quale darebbe nascimento ad un torbido per la posizione della materia colorante, non solubile od appena nell'acqua acidula. Si purificherebbe indi con replicate cristallizzazioni e sublimazioni, qualora sia sublimabile. È per tal modo che, trattando come si è accennato l'indaco, la robbia, il quercitrone, il guado, il chermes animale o la cocciniglia, se ne ricavano l'acido solfindigotico, l'alizarina, la luteolina e la carmina.

I processi che furono indicati fino ad ora hanno a solo scopo di separare il principio colorante dagli altri principi con i commisto ne sono ricettacoli naturali, per indi sottoporlo alle indagini di laboratorio, quando occorra di studiarne o conoscere le

proprietà, ma qualora si abbia poca materia colorante, e questa debba servire per bisogni della tintoria, si allora si procede in guisa differente. Si fa, cioè, un bagno della materia colorante da esaminare, e vi si inflano varii pezzetti di stoffe diverse, per vedere quali effetti di tinta ne conseguano, e quali reazioni si ottengano allorchè si esplorano i campioni tinti, valendosi dei reagenti appropriati. È un metodo che fornisce dati preziosi, specialmente se la fissazione del colore si compie senza intermedii, ma, comunque sia, devesi tener conto delle reazioni speciali della fibra, dei principii che contiene, e delle sostanze che si adoperarono in qualità di intermedii, o di mordenti, caso che si abbia avuta la necessità o la convenienza di valersene.

Estratti acquosi.

È il prodotto della decozione dei legni colorenti, o di altre parti dei vegetali, posta a svaporare per concentrarla, spingendo più o meno innanzi, così fino a consistenza o sciropposa o molle, o talvolta essendo a secco. Negli estratti dei legni, radici, scorze, foglie colorenti non si ha il principio colorante affatto scevro di materie eterogenee, poichè l'acqua nel bollire porta via, oltre la sostanza utile, anche l'amido, la gomma, lo zucchero, gli astringenti e corpi tannici, e sciogliendo anche della resina, talvolta resa e per sempre separata dal legnoso, dalla parte maggiore delle resine, dagli albuminosi e da altre materie non solubili nell'acqua, e che solubili a freddo, se ne separano posteriormente in conseguenza della congelazione, la quale si fa colla bollitura.

La preparazione degli estratti si compie in tre operazioni separate: 1° nella triturazione o sminuzzamento della sostanza da cui deve ritrarsi il principio colorante, 2° nell'estrazione che si fa col mezzo della decozione, 3° nella concentrazione dei liquidi fino al punto occorrente.

I legni, le radici o le cortecce vogliono essere suddivise in maniera sufficiente, affinchè il solvente possa con più agevolezza compenetrarli e spogliarli delle parti utili, ma è operazione che si deve eseguire in modo conveniente, e con arnesi di facile maneggio e di provato restauro, e con macchine adatte, mosse da qualche forza motrice. Furono a questi uopo immaginate diverse macchine, ed ingegnose, dalle quali il legno esce o polverizzato o ridotto come segatura, od anche tagliato in sottili sottili. I manifattori non concordano circa al vantaggio che si abbia o più o meno sminuzzato, e sembra che riflettano il processo della polverizzazione minuta, perchè, in cambio di tornare proficuo, a loro dire, riuscirebbe dannoso. Pancy contrasta alcuno sperimentatore contrario in proposito, e lo loro ridotto, narra egli, sotto i miei occhi de pezzi di campeccio in polvere fina, valendomi della macchina di Valéry, e ne ridussi l'altra metà in legnetti sottili col mezzo del coltello circolare, indi sottoposi alla decozione la porzione polverizzata e l'affettata, procedendo colla stessa maniera dell'acqua mantenuta in ebollizione per via di vapore circolante in serpentino, e per l'uguale spazio di tempo. Con mia somma meraviglia trovai che la porzione polverizzata, sebbene fosse perfettamente esausta se ne ne ore, mi diede il 30 per 100 di estratto, cioè meno che non facesse la parte affettata.

La ragione del fatto straordinario deriva probabilmente, come opina il Pancy, dall'azione alterante ed abbruciante che produce il calore sebbizzato fuori dai violenti colpi coi quali l'arnese tagliente recide le fibre legnose in linea perpendicolare alla loro lunghezza, ma forse anche vi concorre un altro effetto, ingenerato da ciò, che le particelle così sminuzzate e calde, nel venire in contatto dell'aria, ne assorbono i gas, tra cui l'umidità e l'ossigeno, e perciò soggiacciono ad un principio di combustione. E questo sembra probabile, qualora si consideri che il Chevreul, parlando dei legni polverizzati colla macchina di Valéry, raccomanda che si sottraggano all'azione dell'aria e della luce, perchè, come osservò, si guastano sollecitamente.

Ma per quanto possano influire l'aria e la luce ad alterare con maggiore agevolezza i legni sminuzzati, ciò non toglie che non convenga sempre di adoperare le macchine per la loro suddivisione, sia che si faccia polverizzandole o sgretolandole in segatura, sia che si proceda per taglio in nastri od in pezzetti. La loro divisione meccanica moltiplicandone la superficie ed assottigliandola, le ridurre nella condizione più favorevole per l'estrazione della materia colorante, e apporta economia per la durata minore della decozione e pel consumo minore del combustibile, ma la loro riduzione in fette od in polvere non si deve operare se non qualora l'esperienza abbia dimostrato come ciò sia conveniente ed utile.

Quando la materia ridotta sia nello stato conveniente, si passerà alla seconda operazione, che è quella dell'estraimento. Si fanno decozioni coll'acqua bollente. Sarebbe non piccola economia se l'operazione fosse condotta metodicamente, cioè, che dapprima si trattasse il legno nuovo con soluzione quasi satura di materia colorante, agendo poi sul legno esausto in gran parte con acqua pura, acciò lo spogliamo di quante contiene porzione di utile. Nelle piccole tintorie è impossibile che ciò si eseguisca, non avendosi ordigni opportuni, ed occorrendo tale quantità di prodotto da procedere in grande, mentre ciò torna possibilissimo nelle fabbriche degli estratti. In una fabbrica, la quale è nei dintorni di Parigi, cinque generatori di vapore, della forza di 150 ca-

valli, danno il moto ad una macchina della forza di dieci cavalli, che fa agire taglienti circolari; le fette del legno sono indi gettate in tini, disposti a batteria, sopra una specie di gradinata.

Si hanno quattro batterie della capacità complessiva di 300 tonnellate, ciascun tino riceve, quando occorra, un getto di vapore il quale passa attraverso il legno, si scalda, e in parte vi si condensa sopra, ed in parte sale pure a condensarsi contro il fondo esterno di un bacino piatto di rame, che fa da coperchio. Il liquido che va condensandosi entro il tino si trae per chiavetta, posta al fondo del tino, quando si vegga che è saturo di materia colorante, indi si lascia deporre acciò si schiarisca e, decantato, si versa nel bacino suddetto a concentrare, giovandosi a tale effetto del calore prodotto dalla condensazione del vapore nell'interno del tino.

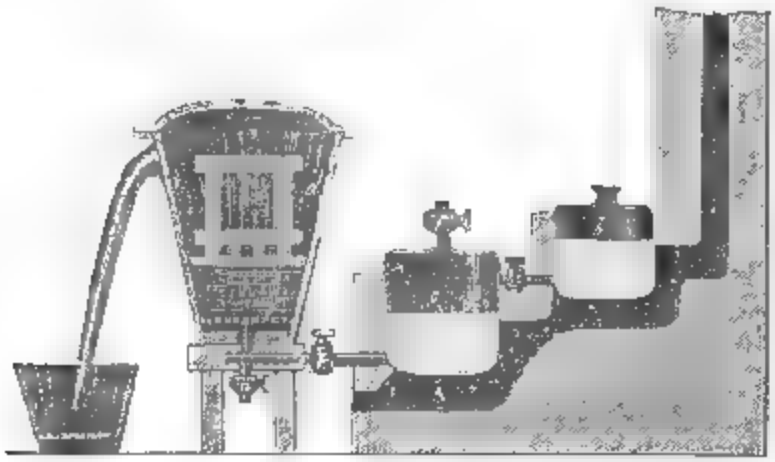
Rommerhausen, fisico tedesco, pubblicò sino dal 1825 nel *Trattato* di Leuchs *sulle materie tintorie*, la descrizione di un suo apparecchio per l'esaurimento del legno, a cui non s'avrebbe che da fare qualche aggiunta utile, come osservò il Rouget de Lisle, per usarlo anche modernamente.

La fig. 125 lo rappresenta colla modificazione suggerita dal Rouget. *A* è il focolare; il fuoco scalda la caldaia *c*, e il fumo passa a scaldare la caldaia *b*, d'onde si sfoga nel camino.

b è una caldaia piena di acqua, fornita di canna o tubo a chiave, che mette capo nell'altra caldaia *c*; la sua capacità è di un terzo meno della caldaia *c*.

c è una caldaia a vapore. Il tubo *f* dà sfogo al vapore, ed il tubo *e*, pure munito di chiave, è in comunicazione col fondo di un tino, entro cui si contengono i legni che si vogliono esaurire col mezzo dell'acqua calda; ambedue le caldaie sono di ferro o di rame.

Figura 125.



d è un tino di quercia. L'acqua bollente scaturendo dal condotto *e*, attraversa un fondo pertugiato e coperto di paglia, e sale filtrando per mezzo il legno sminuzzato contenuto nello spazio *h*. Sul strato della materia da esaurire si colloca un grosso pannolana, ovvero un disco pertugiato, fermatovi in maniera che si possa togliere a volontà.

k tubo di scolo d'onde il liquido, che attraversò il legno e ne sciolse il principio colorante, trabocca fuori e si raccoglie nella tinozza *l*.

n chiave posta nel fondo del tino, per far uscire il liquido che vi rimane.

Quando s'incomincia il lavoro si chiudono le chiavi, si versa l'acqua nella caldaia *b*, si apre la chiave *s* che la pone in comunicazione colla caldaia *c* e si schiude anche la chiave *f*, indi si richiude la chiave *s* lasciando aperta la *f*, e si riempie la caldaia *b* e si dà il fuoco. Mentre l'acqua delle due caldaie si va scaldando, e che il vapore coll'aria si sprigiona per la chiave *f*, si empie lo spazio *h* del tino col legno da esaurire, il quale dev'essere in grossa segatura o sottilmente affettato. Non appena incomincia la bollitura, si chiude la chiave *f* e si apre per qualche minuto l'altra chiave *s*. La forza del vapore che occupa lo spazio vuoto nella caldaia *c* costringe l'acqua ad uscire per *e* e la fa entrare nel tino, dal basso all'alto, ove, attraversando la materia depostavi, ne scioglie le parti solubili, e con esse la colorante, indi salendo sempre più verso l'alto, arriva al limite d'onde trabocca per tubo *k*. Se scaturisce del vapore dal tubo *k* è segno che non vi ha più acqua liquida nella caldaia *c*, in allora si apre la chiave *f* e con essa la chiave *s*, acciò nuov'acqua bollente passi da la caldaia *b* nella *c*, si richiudono le due chiavi e si ripete la lisciviazione del legno contenuto nel tino, finchè il liquido che sgorga dal trabocco

appena sciolta. Si può accelerare l'operazione o facendo digerire il legno nell'acqua, od attraversarlo dal vapore che lo penetra, lo gonfia e lo dispone ad essere estratto dal solvente. A questo effetto si versano pochi centimetri d'acqua nella caldaia e, che si brevi si trasforma in vapore, il quale entra tosto nel tino per condotto e.

Fa d'uopo a che le caldaie siano munite di valvola di sicurezza, e che si aprano le chiavi f colle cautele opportune, perchè il vapore non acquisti tanta tensione da produrre uno scoppio pericolosissimo. Se, in cambio del tino di quercia, si facciano seguire alle caldaie più vasi od estrattori di robusta lamiera di rame, chiusi e comunicanti per tubi metallici dall'alto in basso, se ne avrebbe un apparecchio di estrazione secondo l'sistema detto spostamento, con che si otterrebbe una circolazione continua di acqua e di vapore e acqua condensata in guisa da conseguirne estratti di maggiore o minore condensazione. Ma in allora sarebbe necessaria un generatore a vapore, di alta pressione, con valvola di sicurezza, tromba pel formamento dell'acqua necessaria, ecc., il vapore si adatterebbe da prima per mezzo di serpentini la caldaia per la evaporazione e condensazione degli estratti liquidi, ritornerebbe nel primo estrattore di rame, dove si condenserebbe, e spingerebbe colla sua forza il liquido colorato a circolare negli estrattori seguenti.

Dopo l'esaurimento dei legni e materie che forniscono i principi coloranti, succede la concentrazione dei liquidi o decozioni, la quale si eseguisce o col calore che andrebbe perduto nella operazione dell'esaurire, oppure entro caldaie scaldate dal vapore. Si concentra fino alla densità di 30° di Baumé e poi si trasvasano entro botti, posti diritti, in locale riparato, acciò vi si raffreddino e formino pentatura lasciando, cioè precipitare ciò che tengono sospeso di insolubile. Deposto che abbiano il sedimento, se ne fa uscire la parte chiara, che si trasvasa in barili di buone doghe e cerchiati fortemente, ed in tale stato si mettono in commercio. Talvolta la concentrazione è spinta più innanzi, onde nel raffreddare si rapprendono in massa e rimangono indurite, ma non è sempre giovevole, dacchè occorre più combustibile per evaporarli maggiormente, e se ne hanno de' prodotti di quanti inferiore.

I tracoli, dopo che cedettero tutto ciò che contenevano di utile, sono poi seccati per abbruciarli nei fornelli di scaldamento, ed i sedimenti sono venduti ai tintori di piccol conto, principalmente per tingere di cotone, talvolta anche se ne getta nelle caldaie perchè impediscano le incrostazioni dei suoi cascari.

La preparazione degli estratti pare che contribuisca all'ingenerarsi di un prodotto resinoso, il quale torna piuttosto nocevole al loro adoperamento, e che si rimane incorporato con tanta più forza quanto più sono concentrati. Partendo dal grado 8° dell'areometro di Baumé, le decozioni divengono sempre più tenaci a mantenerlo sospeso, ed in allora le depongono che lentamente, al di là di un tal grado, se la pentatura non si forma malagevolmente si raccolgo al fondo. Si suole farlo separare trattando gli estratti liquidi con colla di gelatina, che le tirano con sè insieme colle materie astringenti, ma è una purificazione non priva d'inconvenienti, perchè soffrono una certa quantità di materia colorante. Talvolta val meglio soffrire tale perdita che lasciare gli estratti intorbidati dalla sostanza resinosa, dacchè quando se ne usano scevri produrranno tinte più pure e più vive.

Quando si riconcentrano le decozioni che furono purificate colla gelatina, e si esperimentano di nuovo, si vede che riacquistano la proprietà di essere riprecipitabili dalla stessa, ma s'ignora se la genesi della materia precipitabile derivi da una trasformazione della materia colorante, o si produca altrimenti.

Estratti alcoolici.

Si possono ottenere gli estratti alcoolici di purezza maggiore ogniqualvolta la materia colorante sia tra le solubili nell'alcool, al quale effetto si fa uso di varii apparecchi, tra cui quello proposto da Kapp per gli estratti che hanno a veicolo l'alcool di vino o lo spirito di legno.

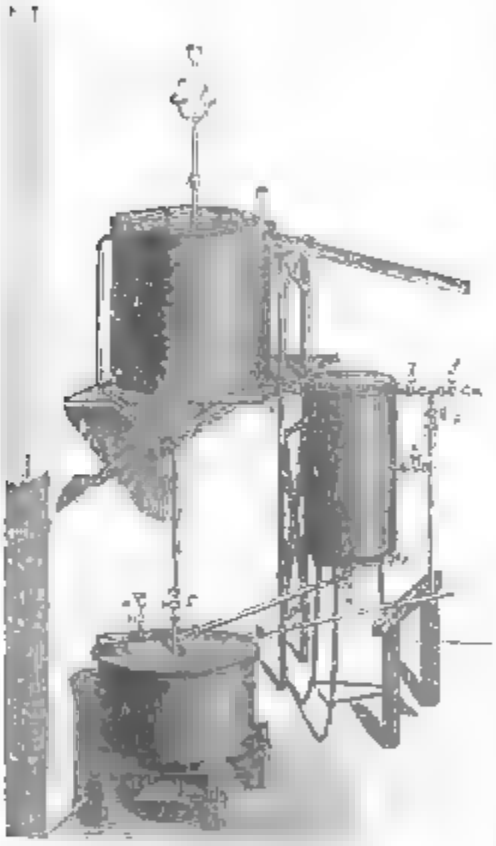
A (fig. 126 e 127) rappresenta un recipiente cilindrico o tamburo di legno in cui si riceve il vapore d'acqua; B, fig. 127, recipiente pure cilindrico, che è contenuto da A, ed in cui si raccoglie la soluzione alcoolica colorata; C è un terzo recipiente o tamburo; nella fig. 128 si vede a parte con uno spaccato, d'onde apparisce una parte di un altro recipiente E portante un terzo cilindro di rete metallica H in cui si tiene la sostanza d'onde si deve estrarre la materia colorante. D (fig. 126) è un condensatore con serpentino refrigerato di continuo da un affluente di acqua e traboccante in alto; E un tubo a tre ripiegature e a due bolle, in cui si versa un poco di mercurio, per interrompere la comunicazione tra l'interno dell'apparecchio e l'acqua, e d'onde può spingersi l'aria interna quando si dilata, od il vapore quando sovrabbonda.

Quando si vuole procedere all'estrazione della materia colorante, si empie a strati, e il meno calcatamente che sia possibile, colla sostanza su cui operare, il cilindro di rete H; la sostanza dev'essere sminuzzata, non in polvere, ma in pezzetti di piccolezza sufficiente, si ricolloca a posto, vi si spiana al di sopra la sostanza, e vi si stende, a coprirla con uniformità, un pezzo di panno su cui poscia si adagia un disco metallico portagrata, si dispone infine un canaletta che conduce al centro l'alcool, nascosto per la chiavetta i, acciò possa spandersi egualmente per tutte le parti della sostanza da

esaurire. Sono precauzioni indispensabili affine di riuscire ad una estrazione regolare.

In sul principio si chiudono tutte le chiavi; si versa l'alcole di vino o lo spirito di legno nel cilindro I finchè la massa ne sia imbevuta per intero, e finchè il liquido comincì a scolare dal fondo e passi nel tamburo B. Si chiude allora il cilindro C col suo coperchio metallico G (fig. 128), fermatovi con bolzoni a vite, e per la migliore chiusura s'intrappone tra il labbro di C e l'orlo di G una striscia

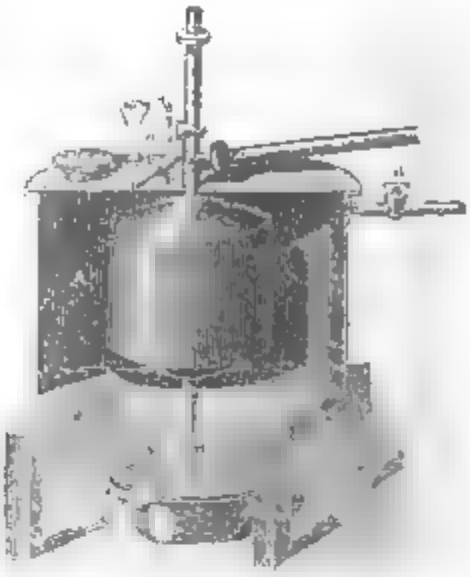
Figura 126.



circolare di gomma elastica, o di pannolana, acciò gl'interstizii rimangano otturati con maggiore perfezione, e si aprono le chiavi *d* ed *e*. Introducendosi per *g* ed *f* una corrente di vapore d'acqua fornito ad un generatore apposito, entra e scende a scaldare il tamburo esterno A, con che in breve l'alcole contenuto in B concepisce il calore bastevole per la sua ebollizione, e bolle di fatto. Il vapore dell'alcole non potendo uscire per la chiavetta *b*, refluisce nel cilindro C, scalda la sostanza contenutavi ed agisce per estrarne la materia colorante.

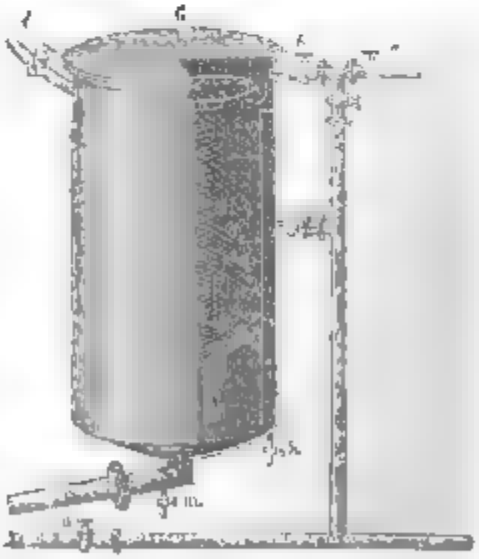
Allorquando si sente che la chiave *e* si fa calda, si apre l'altra chiave *b*, il vapore passa per essa e va a condensarsi nel serpentino D, e condensato

Figura 127.



scende per *v* e ricade colla sostanza contenuta in H, e vi discioglie nuova materia colorante, d'onde poi,

Figura 128.



già carico, ricade in B, ove l'alcole torna a vaporizzare e risale a D.

È utilissimo che fra D e C sia stabilita una comu-

nicazione col mezzo di canna di vetro, che parta dal fondo di C e si unisca al tubo o condotto che sorge da B, e ciò affinchè si possa osservare se l'alcole che ne scende sia colorato o no, qualora apparisse scolorito, sarebbe indizio che l'esaurimento è compiuto. In mancanza di tale comunicazione si può avere una chiavetta *m*, da aprire qualora si voglia cavare un poco di liquido alcolico da esaminare. Cessato il termine dell'estrazione, si chiude la chiave *d*, conducente il vapore, si aprono *a* e *c* perchè escano da A l'acqua e il vapore non condensato, anzi devesi aprire di tratto in tratto, durante l'operazione, la chiave *c*, affine di cavare l'acqua condensata di mano in mano che vi si raccoglie (fig. 126).

Qualora occorresse di conservare una temperatura abbastanza elevata nel tamburo C, affine di agevolare la soluzione della materia colorante, si dovrebbe schiudere di tempo in tempo la chiave *e* perchè il vapore s'introduca nell'intrapazio tra C ed I (figura 128), traendo poi col mezzo della chiave *h* l'acqua liquida che vi si condensa.

Raffreddato che sia l'estratto alcolico in B, si schiude la chiavetta sottoposta *l*, e si raccoglie il liquido in vase pulito; Se il liquido non diventa troppo vischioso nel raffreddare, in allora si versa acqua fredda in A col mezzo della chiave *a*; nel caso opposto si lascia scendere l'estratto alcolico, finchè rimanga caldo ancora.

Rimane in ultimo di raccogliere la spirito di vino o quello di legno (secondo che fu usato) di cui è imbevuta la sostanza esausta. A quest'uopo si usa il recipiente B come di condensatore: si aprono le chiavi *e* e *k*, dopo avere chiuse *b* ed *i*, il vapore che dal generatore entra nell'intrapazio tra C ed I scalda a sufficienza per vaporizzare l'alcole contenuto in II, che scende a condensarsi in B, sciogliendo nel suo passaggio la materia aderente alle pareti e quella che, per essere troppo vischiosa, non uscì, dalla chiavetta *l* si trae la tintura, che suol essere debole, e di cui si può trar vantaggio, per l'operazione successiva, quando si deve esaurire nuova sostanza.

Affinchè poi non si disperda il vapore dell'alcole che rimane nel cilindro I, si girarono le chiavi *f* ed *h*, acciò vi si introduca vapore d'acqua che lo sciolga e lo condensi, di guisa che discenda nel recipiente B una soluzione acquosa di alcole, molto debole, la quale si farà uscire dal fondo, aprendo la chiavetta *l*, essa soluzione trae seco quei principii solubili nell'acqua che le fossero stati ceduti dalla sostanza esaurita.

Quando si vuole gettar via la sostanza, divenuta inutile, e vuota che sia secca, si lascia chiusa la chiave *f* e si aprono le chiavi *h* e *g*, e vi s'introduce aria o col mezzo di un aspiratore, e con mantice. Anche così facendo si arriva a condensare una data quantità di alcole, ma se ne perde, di modo che per raccoglierlo tutto val meglio l'uso del vapore acqueo, come si accennò. Comunque sia, compiuto l'esaurimento, si toglie il coperchio dal recipiente C, se ne trae il cilindro II di tela metallica, si versa il residuo; si rinnova la carica.

Estrazione delle materie colorante per uso di tintura. — Le materie tessili che si tingono direttamente in bagno senza uopo di mordente, le fanno perchè posseggono una certa affinità per la materia colorante, che finanche sopra di esse e la tengono aderente con tenacità, tanto che i solventi comuni con cui si hanno da lavare non sono capaci di levarnela. Ma quello che non fanno tali solventi, lo possono liquidi conditi con reattivi speciali. Giova talvolta di valersi di tali cognizioni per estrarre una materia colorante in stato puro, allorchè si tratti di adoperarla nel tingere stoffe di costo, dacchè basta tuffare matasse di una materia tessile, di prezzo minore, che s'impadronisce del colore, indi trasportarle in bagno che loro tolga la materia colorante fissata, per aver questa in condizione di purezza, da usarla poscia convenientemente.

Ad esempio, se vuolsi estrarre la cartamina, o materia gialla pura, da un bagno di cartamo, vi si tuffano matasse di cotone, che si lavano con acqua, indi si trasportano in un liquido alcalino, l'alcali le stinge, e dalla soluzione alcalina, inacidendola, può aversi la materia gialla quale si desidera, come fu anche esposto nel vol. III di quest'Opera a pag. 901. Similmente si fa coll'acido solfoindigotico che dapprima si precipita sulla lana, d'onde si estrae di nuovo con bagno appropriato; così, pel carmino di bella qualità, si suole fissare la lacca carminata sulla lana, da cui si ritoglie col mezzo della potassa, d'onde in ultimo si riprecipita con allume (vedi nel vol. III di quest'Opera a pag. 824).

COLORANTI MATERIE (STATO NATURALE, PROPRIETÀ ED INFLUENZA SU DI ESSE DEI VARII REAGENTI) (*chim. tecn.*). — Le materie coloranti hanno larga uso nelle industrie, sia come applicazione sulle superficie solide (edifici, porte, finestre, mobiglie, lavori metallici d'ornamento, carte, pietre naturali od artificiali) per dar loro una certa tinta che le renda più gradevoli alla vista o più consone alle condizioni finche locali, sia come decorazione sulle terre cotte, come nella pittura ceramica, negli

smalti, ecc., sia come fissazione sulle fibre tessili per tingere avantamente i fili ed i tessuti.

In questo luogo si tratterà specialmente delle materie coloranti che servono per la tintura, attendendo poi a discorrere in modo particolareggiato di quelle che si adoperano in PITTURA (COLORI PER LA), e di quelle pel colorimento delle maioliche, porcellane ed altre terre cotte in DECORAZIONE CERAMICA.

Tanto la natura organica quanto l'inorganica forniscono alla tintoria ed alla stampa delle tele materiali belli ed utili, di applicazione facile e di costo mite; ma ugualmente i corpi inorganici danno colori adatti, si devono preferire agli organici, perchè più stabili. Ma non è caso frequente, dacchè i colori che si estraggono dalle sostanze minerali posseggono difficilmente quel non so che di vivace e di trasparente che è speciale dei colori organici, per cui, rassomiglando opachi, coprono il brillante delle fibre del tessuto, e tolgono vivacità alla apparenza della tintura. In generale i colori minerali sono meglio usati sul cotone, che ha fibra poco lucida, che per la seta e per la lana, di cui è pregio la splendidezza della vista.

In generale le materie minerali per tintura si preparano per doppia decomposizione, la quale si fa compiere sulla stoffa stessa, a cui rimangono aderenti in istato di insolubilità. Le più adoperate sono il solfuro d'antimonio, il cromato di piombo, i solfuri d'arsenico, gl'ioduri di mercurio e qualche altro, di cui ciascuno è trattato in luogo debito in quest'Opera.

Le materie coloranti di origine organica, che sono, come notammo, le più usate, meritano di essere specialmente trattate, perchè la tintoria se ne giova di frequente, e pare convenienti che se ne tracci la storia complessiva, si esaminino le modificazioni a cui soggiacciono dai diversi agenti, la natura dei loro principi coloranti, ed il loro pregio relativo. Il commercio le designa col nome di *materie tintorie*. Sono talvolta insetti, come il chermes animale e la cocciniglia; altre volte sono parti di vegetali, come la radice di robbia, la scorza del legno giallo, il legno del Brasile, i fiori del cartamo, certe volte sono i prodotti di operazioni a cui si sottopongono alcune piante, come l'indaco, il pastello, il tornasole, l'orcello. Essendo che non sono nè possono considerarsi come materie coloranti pure, perchè risultano d'un complesso di più sostanze, perciò fa d'uopo che se ne separi il principio utile, quello cioè che unicamente può servire per la tintura.

Quanto poi alla materie coloranti, in alcuni casi esiste già formata nella pianta, in altri vi si ingenera mediante il principio immediato colorabile che vi formò la natura. Si può con vari mezzi, e col soccorso della chimica, ottenere libero o la materia colorante od il principio colorabile, ed è a dire che, quanto meglio si riesce a tale separazione, tanto più di vantaggio ne viene all'industria.

È cosa degna di essere notata, che i colori più vivaci e più splendidi si riscontrano nei fiori e nelle parti della pianta esposte alla luce solare, e che sono de' più delicati da ottenersi liberi, ed in quantità sempre tenue. Succede anzi che quando si tenta di estrarnelo, per lo più non vi si riesca, per la loro fugacità. Sembra che derivino, stando a Fremy ed a Cloez, da tre principi differenti, la cianina (azzurro), la xantina e la zeaxina. Dalla cianina pura, e modificata dai sughi acidi, si hanno degli azzurri, dei viola e dei rossi; dalla xantina, mista colla cianina, degli scarlatti, dei rossi, degli aranciosi, dalla zeaxina e dalla xantina, i diversi gialli.

I colori invece che si riscontrano negli organi sotterrati dalla luce, come radici, scorze e legni, sono meno vivaci, perdono al capo, e non acquistano il brillante, il chiaro, la ricchezza e la solidità se non qualora purificati dalle materie eterogenee che li accompagnano. Nel regno vegetale non si riscontrano materie nere, e se pure se ne trova, derivano dall'alterazione delle giallo.

Chevreul e Robiquet apersero il cammino con cui si arrivò a risultati più notevoli. Pressoché posteriormente s'ingegnò di riconoscere e determinare in quali esseri organizzati, animali o vegetabili, la materia tintoriale si contenga formata e sia in istato di principio colorabile, e forse nelle sue indagini spinse troppo innanzi le conclusioni, dacchè, per suo avviso, quasi tutte le materie coloranti si avrebbero ne' loro ricettacoli naturali in istato di principio colorabile. Conseguita in istato libero la materia colorante od il principio colorabile, si ebbe modo di studiarne le proprietà caratteristiche, le modificazioni a cui soggiacciono col concorso di parecchi agenti; di qui acquisto le maniere diverse per meglio applicarli e ritrarne nuovi colori e nuove tinte, onde la scienza, come si vede, tornò di grande soccorso all'industria, e riconferma la sentenza, che ciascun progresso nell'ordine speculativo può, a suo tempo, convertirsi in un progresso materiale.

Daremo a un quadro il complesso delle principali materie tintorie, quali sono in commercio, dapprima col nome commerciale, poscia indicando il nome scientifico della sostanza da cui si estrae il principio colorante, onde il nome chimico del detto principio, in ultimo il colore che produce.

Tavola delle materie tintorie più usuali, di origine organica, coi loro nomi scientifici, la designazione del principio colorante che se ne estrae e le tinte che produce

Materie tintoriali del commercio	Nome scientifico e sostanze da cui derivano	Principio colorante puro che ne si estrae	Colore ottenuto
1 Cocciniglia, insetto del	*Coccus cacti ilifer*	Carmino	rosso
2 Kermes, insetto del	*Quercus coccifera*	Carmino	
3 Lacca-lacca, resina prodotta dal	*Ficus religiosa*	Carmino	
4 Lac-Dye	*Coccus lacca*	Carmino	
5 Radice di Sandalo	*Santalum album*	Santeder na colorata Santeder na colorabile	rosso porpora.
6 Radice di	*Lithospermum officinale*	Litospermina	roseo.
7 Robbia	*Rubia tinctorum* *Rubia cordifolia* *Rubia peregrina*	Alizarina Purpurina Xantina	rosso.
8 Legno del Brasile	*Caesalpina brasiliensis*	Brasilina colorabile Brasilina colorata	rosso
9 Legno di Sandalo	*Pterocarpus santalin*	Santalina	rosso
10 Legno d'amaranto	*Palo morado*	Amarantina colorabile Amarantina colorata	rosso porpora
11 Gamb. del sorgo	*Sorghum saccaratum*	Sorghina	rosso
12 Grani di pegano	*Prunus harmala*	Armalina colorabile Armalina colorata	rosso.
13 Zafferanone (fiori di)	*Carthamus tinctorius*	Acido cartamico	rosso.
14 Orcanetta	*Anchusa tinctoria*	Anchusina	viola
15 Orcello di terra	*Lecanora dealbata*	Lecanorina, che forma Lecanorina colorabile	viola
16 » delle isole	*Lichen roccella*	Lecanorina colorata	
17 » delle muraglie	*Lichen tartareus*	Lecanorina d'ammoniaca	
18 Porpora francese	*Orcello fatto a caldo*	Mezzo cotto di calce	viola
19 Endaco	*Indigofera*, *Polygonum tinctorium*	Indigotina colorabile, endaco bianco Indigotina colorata, indigotina	azzurro.
20 Carmino d'endaco	*Endaco trattato coll'acido solforico*	Acido solfindigotico	azzurro.
21 Campeche	*Hematoxylon campechianum*	Ematina colorabile Ematina colorata	viola azzurro
22 Malva nera	*Malva sylvestris*	Malvina	azzurro grigio.
23 Verde delle foglie	*Clorofilla*	Fillocianina Fillocianina	giallo azzurro.
24 Cardo	*Cynara Scolymus*	Cinarina	verde
25 Verde della Cina. Lokao	*Rhamnus*		verde azzurro
26 Quercitrone corteccia di	*Quercus tinctoria*	Querc trina	giallo
27 Legno giallo	*Morus tinctoria*	Morina colorabile Morina colorata	giallo
28 Legno del Reseda	*Reseda luteola*	Luteolina Crisoramnina	giallo d'oro.
29 Fustet	*Rhus cotinus*	Fustina	giallo
30 Grano saraceno	*Polygonum fagopyrum*	Rutina Crocina	giallo.
31 Gardenia	*Gardenia grandiflora*	Crocetina	giallo
32 Grano di persico	*Rhamnus tinctoria*	Ramnina Xantoramnina	giallo. giallo fulvo.
33 Curcuma, radice di	*Curcuma longa et rotunda*	Curcumina	giallo
34 Orcello (pasta)	*Bixa orellana*	Rixina Bixina	giallo. giallo arancio
35 Bacche di sambuco	*Sambucus ebulus*		nero.

Composizione chimica e proprietà delle materie coloranti. — Per ciò che spetta alla composizione elementare, le materie coloranti contengono carbonio, idrogeno ed ossigeno, talora ha pure dell'azoto, come l'endaco, l'indigena, ecc. In generale sono ricche di carbonio, somigliano per taluna delle loro proprietà alle resine, mentre le più ossigenate si accostano alle materie neutre. In qualsivoglia modo, non sono più ricche di carbonio di quello che sia il legno. Taluna manifesta le tendenze all'acidità, non può essere considerata come un vero acido, ad esempio, l'acido carthamico o carthamina. I acidi carminico e carminio, altre fanno palesi le loro qualità basiche, come l'ematina, altre affatto sono neutre perfettamente, come il dracoresino, ovvero se diventano acide o basiche è per effetto di qualche modificazione profonda a cui sono state sottoposte.

Quantunque fosse noto da lungo tempo che le materie coloranti sia di origine animale che di vegetale sono alterabili, nondimeno non fu che dopo i progressi della chimica che si venne a conoscere con maggior esattezza come e fino a quel punto potessero modificarsi l'influenza degli agenti diversi, e di qual genere siano le alterazioni che subiscono allorchè soffrono qualche alterazione. Taluna, esposta al calore, rimane inalterata più a lungo nell'oscuro che alla luce, altre si conservano per anni nel vuoto, nell'aria secca, mentre si alterano a termine di quindici giorni al contatto dell'aria e della luce, dacchè sono decomposte dall'azione combinata della luce e dell'ossigeno atmosferico, altre, se le si mescolate con qualche alcali, si mantengono intatte quando non vi concorre l'ossigeno, mentre se l'ossigeno affluisce sono alterate rapidamente.

Chevreul sottopose a digestione la curcuma, l'endaco, l'orcina, la carthamo, l'orina, l'acido sulfindigotico e l'arnetto di Persia, e ne trasse osservazioni importanti sulla loro stabilità, sull'opera degli agenti esistenti o ritattivi a modificarli, di che l'arte tintoria si prevale con grande vantaggio. Per meglio chiarire come sia importante nell'azione modificatrice il calore, la luce, l'ossigeno, l'aria, il bromo, l'iodio, l'idrogeno puro, l'idrogeno solforato, l'acido solforoso, il carbone, l'acqua, gli ossidi metallici, gli acidi, i sali e certi disinfettanti, non verremo ordinatamente a discorrerne, conforme ai dati più recenti forniteci dalla scienza.

Azione del calore. — Quando si fa agire il calore sulla materia colorante da sola, cioè non precipitata nella fibra tessile, si ottengono effetti diversi, a seconda del diverso grado di calore e della natura che è propria della materia. I mutamenti ingenerati dal calore, ora sono stabili, ora sono temporanei. La curcuma, per esempio, e l'ematina sottoposte all'azione del calore mutano di tono, ma ripigliano nel raffreddare la tinta primitiva, la carthamo, per lo contrario, rimane alterata durevolmente.

Se poi la temperatura sia spinta alquanto più in alto, ma con discrezione, a poco a poco si altera taluna vaporizza e si sublima in forma cristallina. È di questa natura l'alizarina. Tali altre si scompongono in parte, ed in parte vaporizzano trascinatevi da un gas inerte, come la indigotina, la quale, mentre si scompone parzialmente, si sublima anche per una certa quantità, trasportata dai gas derivanti dalla sua scomposizione parziale. Tuttavolta il più delle materie coloranti organiche, vegetali ed animali, sottoposte dal calore crescente, si scompongono, e dissociano i loro elementi in modo da ingenerare combinazioni meno complesse, più semplici, ma non coloranti.

Quando poi la materia colorante è sciolta o forma bagno, se vi si immerga la stoffa, questa spesse volte non si tinge operando a freddo, oppure non riceve la tinta che instabilmente, si procede col bagno caldo, ovvero si esponga la stoffa tinta all'azione del vapore bollente, e gli effetti muteranno, in quanto che la materia colorata subirà una specie di cottura, per cui da solubile diverrà insolubile, da poco fissa si farà stabile. Sembra adunque che la materia colorante, soggiacendo all'influenza del calore, patisca una specie di cottura come succede dell'albumina, la quale, come è noto, a 66° circa si coagula e passa dalla solubilità a insolubilità. Allorchè sarà trattato della tintura, e dell'applicazione del vapore a fissare ed avvivare le tinte, si vedrà quali siano i colori che si modificano più notevolmente coi mezzi esposti.

Azione della luce. — Anche la luce modifica le materie coloranti organiche, e per taluna di esse torna talmente perniciosa da risultarne od un impoverimento della tinta od una mutazione sgradevole. Gay-Lussac e Thenard fecero ad ogni importante sul modo col quale si rendono le materie coloranti esposte alla luce, sia nell'aria umida che nella secca, o pongono del colore, poste le dette circostanze. Arnaudon, cui dobbiamo curiose esperienze sul proposito medesimo, schiarì vieppiù l'argomento, in seguito delle sue ricerche sulla materia colorante del legno umaranto, su cui pubblicò un articolo in questa Opera (vedi vol. 1, pag. 717).

La carthamina, o materia rossa dello zafferanone, esposta alla luce si altera e diventa di un bianco sporco, e soggiace ad uguale modificazione allorquando si tenga a temperatura di 180° per un'ora intera.

L'ematina, o rosso del campeggio, per opera della luce si fa rossastra, e si scioglie quando sia esposta a temperatura di 180° per un'ora intera.

La brazilina, o rosso del legno di Brasile, si scolora quasi per intero alla luce; fa lo stesso quando sia per due ore a 190°.

La curcumina, od aranciato di curcuma, pigia la tinta di raggiro stando esposta alla luce, si comporta non diversamente allorchè rimanga in contatto dell'aria, ad un calore di 200°.

La lacmina diviene di tinta scarlatta alla luce, ed è il simile allorchè si tenga in aria secca, per due ore - mezza, al calore di 210°.

Chevreul ripetè le esperienze già esistente dal Gay Lussac e dal Thenard e se non sempre riuscì a conclusioni conformi, la differenza dei risultati si deve attribuire alla temperatura a cui opera esperimentando, non uguale a quella osservata dagli altri due chimici, ed alla influenza delle sostanze estranee che accompagnano la materia colorante, le quali non sono sempre identiche e nelle medesime proporzioni, e che non pertanto agiscono in maniera notevole arrecando modificazioni ed alterazioni speciali. Per esempio, la curcumina pura, che fissata sopra un tessuto può o meno carica di materia grassa, resiste con lodevole solidità, quando si tenga nell'aria, se col mezzo traccie di ammoniaca, si altera rapidamente. Comunque sia, è indubitato che la luce ed il calore agiscono permanentemente (sebbene non sempre) sulle materie coloranti, ma le loro azioni non devono reputarsi sempre per un effetto nuovo e diretto sul principio costitutivo del colore, sibbene come il prodotto di un potente scomponente sulle molecole del detto principio, o da solo, o concorrendovi per mezzo la sostanza della fibra stessa e le estranee che gli sono commiste. Si rammenti, a questo scopo, che la fibra colorata corrisponde ad un complesso il quale risulta dalla materia colorante, dalla fibra stessa, dagli intermedii usati per conseguire l'effetto tintorio, quali i mordenti, e dalle sostanze estranee derivanti dalla materia principale che furono poste in contatto nella tintura.

Talvolta la luce, in cambio di tornare vantaggiosa, riesce nociva. Gli antichi si valsero della luce per conseguire certe tinte. Così per la porpora impregnavano in stoffe colla secrezione di certi marini, indi le esponevano alla luce, ottenendone quel colore che fu tanto apprezzato in quei tempi col nome appunto di porpora, e che ora si prepara facilmente coll'allume ammoniacale, oppure colla murexide. Similmente i tintori indiani si valgono della luce per sviluppare la tinta sulle stoffe impregnate di certe sostanze minerali, i tintori pel rosso si giovano ad una volta del calore e della luce insieme.

La luce può anche operare profittevolmente per la formazione di alcuni colori organici artificiali, ad esempio bastano a ciò talune de' raggi dello spettro solare, di guisa che adoperando ora un raggio ora un altro, si possono ottenere tinte diverse dalle resine, e dalle essenze estratte. Una delle materie rosse che furono trovate da Laurent due composti del naftalina mutato a sostanza per l'influenza dei raggi solari, e così l'acido nitronaftalinico, che nulla soffre dal calore, quando si espone alla luce diretta, come fu notato da Gerhardt Persoz, si converte in un magnifico rosso. Questa trasformazione, la quale non si compie che dopo l'esposizione alla luce dell'acido nitronaftalinico, si effettua con mirabile rapidità sopra quei tessuti che furono impressi con soluzione ammoniacale del detto composto, addensato colla gommolina, indi passati per soluzione diluita di acido nitrico allineo di sottrarre l'ammoniaca, ed in ultimo esposti ai raggi solari facendovi scorrere sopra un cilindro caldo, compiono i luoghi impressi con uno stupendo tono dello scarlatto. I Cinesi similmente si valgono della luce per lo sviluppo e la fissazione del loro verde bellissimo, che estraggono da certe varietà del rhamnus tinctorius.

L'azione della luce nella scolorire e nello sviluppo del colore non è costantemente di un'efficacia uguale, poichè agisce più o meno, a seconda della sua intensità e conforme a quei corpi estranei i quali, accompagnando il principio colorante, ne accrescono o ne diminuiscono la sensibilità. Per ciò che spetta alla intensità diversa con che opera, citeremo un esempio notevole fornitoci dalla natura di luce, quando si stende su prato od al sole una stoffa che ne sia tinta, e ciò nella stagione estiva, in breve sbiadisce considerevolmente, mentre nel verno non potrebbe che in breve scolorarsi.

Circa alla influenza de' corpi estranei, altri due esempi ne dimostrano l'influenza. Se la stoffa che fu tinta di azzurro e che sbiadirebbe al sole estivo, fu infetta posteriormente al calore in bagno di cloruro di stagno, resiste allo sbiadimento per opera del sale metallico. Se il rosso di robbia fu mordenzato coll'allumina sola, scolorisce più presto che quando fu mordenzatura coll'allumina sola, aggiungendo un sale di stagno.

Alcune osservazioni del Persoz condurrebbero ad ammettere che la luce agisce solo lentamente su certe materie coloranti. Quando si dà sopra un tessuto una preparazione di allumina e di ferro, indi si tinga nel campeco, se ne ottiene un nero splendidissimo, mescendo al campeco o del quercitrone, o del grande che sono materie pel giallo, se ne ha pure un bel nero, poco diverso dal precedente. Se non che esponendo i due neri al sole si riesce ad effetti differenti: quello che contiene il giallo resiste assai più dell'altro col solo campeco, e ciò sebbene le due sostanze coloranti, campeco e quercitrone, posseggano uguale inalterabilità quando si esperimentano separatamente. La spiegazione del curioso fenomeno sarebbe data nel modo seguente: i diversi raggi del fascio luminoso sono riflessi diversamente dalle varie materie coloranti, probabilmente quelli che le sono dal giallo del quercitrone e del grande cascano tra quelli che tendono a distruggere l'amalina, e mode-

rio colorante del campeche, quando i due principii si trovano commisti, il quercitrone ed il gallo per la loro speciale rifrattività aperano a distruggerlo, perchè in cambio di assorbire tutta la luce ne rimandano quella parte che è nociva al principio colorante rosso del campeche.

Oltre alle cose dette, è fatto conosciuto anche che il vuoto dello spettro solare altera moltissime materie coloranti naturali, che la luce bianca solare sopprime in solo quattro ore uno de' più vaghi colori artificiali, la fucsina, che in sedici ore la stenga considerevolmente, che a termine di un mese la distrugge affatto. La lana, la seta ed il cotone tinti colla fucsina sono meno resistenti della stessa fibra colorata colla cartamina, e quella colla cartamina, la sono meno della fibra colorata colla cocciniglia, ed in ispecie allorquando la cartamina è accompagnata da un sale di stagno.

Azione dell'ossigeno. — L'ossigeno opera a modificare le sostanze coloranti, vegetali od animali che siano, ma in modo diverso, contrario allo stato di ossidazione in cui già si trovano, a quello di loro purezza, e la condizione in cui si trova, a libero o nascente, e nell'oscuro o concorrendovi la luce. Chevreul dimostrò fino dal 1837, come l'ossigeno dell'aria divenga attivo e decolorante sulle tinte delle stoffe quando si tengono esposte alla luce solare, nel vuoto e colla sola luce rimangono inalterate. Le tinte poi già decolorate e rimangono tali all'ombra, e in qualche caso ripigliano il colore di prima, per un certo numero di volte e non indefinitamente. Questi effetti speciali si vede per l'azzurro a base di cianuro di ferro, che al solo chiarore, quand'anche sia tenuto all'aria, ed imbianca nel vuoto immediatamente, mentre nelle tenebre e in contatto dell'aria riprende l'azzurro. Qualche altro colore, in contrario degli altri, guadagna più che perdere in circostanze di esposizione alla luce, qual è l'acido picrico su lana che muta dal cedrino all'arancio, se la sola la mutazione è meno manifesta.

Indagando in quale maniera si comporti l'ossigeno in generale, risulta che agisce o sul principio *colorante*, o sul *colorato* nel primo stadio, dacchè ne svolge il colore, nel secondo successivamente, perchè tende a distruggere la tinta, che rende aperta, volgendola al giallastro od al bruno (1).

Considerando il fatto più comune, che è quando l'ossigeno opera sulla materia colorante, si trova che la sua azione è simulata come fa sull'endaco bianco, che fa volgere all'azzurro, sottraendogli idrogeno, sul legno di campeche, che fa passare dall'arancio (suo colore naturale) al rosso violaceo, sui colori della robbia, del pastello, della barbabietola, che incupisce col tempo.

Altri colori non sono mutati dall'ossigeno, qualora non si siano cooperati le basi alcaline, ciò succede dell'ematina, principio colorante contenuto dal campeche, della brasilina, dal legno di Brasile, del carmino dalla cocciniglia, dell'azzurro delle viole, che non sono trasformabili dall'ossigeno solo, poichè vi è indispensabile l'intervento di un alcali.

Altri principii colorabili o colorati non si svolgono o trasmutano se l'atto non contribuisce a convertirli in un nuovo prodotto. Tra i fatti che si possono addurre in prova, è notevole principalmente quello dell'orcina, la quale si riscontra come principio immediato ed incolore nei lichenii e poco solubile, e che, posta ad agire coll'ossigeno e l'ammoniaca, si trasforma in orcina, materia di un viola rischiarato e di grande solubilità.

Larga poi all'ossigeno attivo che può sprigionarsi, più o meno lentamente, da certi ossidi o sali, è certo che se ne traggono effetti giovevolissimi, e molte volte concorre alla formazione o al mutamento utile di alcune materie coloranti. Ma in tali casi l'azione deve essere regolata entro quei limiti che l'esperienza dimostrò non doversi varcare, dacchè, se dapprima sviluppa il colore, lo apprezza, mascherando, tende a distruggerlo, od almeno a farlo volgere ad un tono che è meno apprezzato del precedente. L'acido cromico, il bicromato di potassa, i sali di biossido di rame, l'acido arsenico ed altri ossidanti sono particolarmente adoperati a questi usi, e già nell'articolo CATRAME (COLORI DERIVATI DAL) vedemmo come per via di ossidazione il nero di anilina si produca per impressione e tintura mediante l'opera del biossido di rame.

Certe volte l'ossido metallico che cedendo ossigeno si riduce in ossido minore, forma lacca colla materia colorante ingenerata, si suppose che il metallo partecipasse come costituente integrante della nuova molecola, ma le indagini può restio condurre, in contrario, ad ammettere che si tratti più veramente di una unione a mezzo di lacca, che di una vera ed intima combinazione.

Notammo di sopra che l'ossigeno quando trascorre

(1) L'opinione di Preuzier, che nei vegetabili esistano soltanto materie colorabili, che poi si colorano per l'ossigeno dell'aria, pare confermata dall'osservazione, che le foglie quando escono dalle gemme sono pallidissime, ed s'inverdiscono che alla luce ed all'aria. Come il simile di molti fiori i cui petali entro il bottone sono pure colorati, e che nello espandersi si colorano sono più nella circonferenza che nel centro ed alla base. I legni del campeche e del Brasile sono tinti appena in istato fresco; toccando ed in contatto dell'aria pigliano il colore. Oltre a ciò è da considerare che le materie coloranti abbondano ed imbiancano per opera dei riducenti.

nelle non sanno anche distruggere quel colore medesimo a cui aveva dato nascimento, e questo succede in modo speciale se si sprigiona ossigeno ad atto, come dall'acqua ossigenata, dall'acqua di cloro, dagli ipocloriti, ecc. Ne segue perciò che non devesi mai valersi di uno di tali agenti troppo gagliardi allorquando si voglia ottenere il colore senza tema di alterarlo, mentre si può adoperare e si adopera in quei casi in cui è opportuno che si formino spazi bianchi sul fondo colorato, come nella stampa delle tele dipinte. In allora l'ossidante pigliò il nome di sovrossido, perchè rude e consuma nei luoghi su cui si applica il colore già aderente, e vuol di modo o di lasciare ivi il bianco, o di stamparvi un altro colore, secondo il disegno.

È fuori di dubbio che qualora lo studio dell'azione dell'ossigeno sulle materie colorenti e loro mescolanze fosse compiuto con diligenza, se ne trarrebbero cognizioni utilissime per le applicazioni nella tintoria, sia per crearne nuove cadenze di tinte, sia per renderle più stabili, ma egregiamente a ignoro in quali condizioni sentite si accadono fino ad un certo grado, e sono le stesse i fenomeni delle ossidazioni troppo efficaci, e condotte a quegli estremi, oltre i quali avvenne il passaggio alla decolorazione od alterazione della tinta.

Azione del cloro, del bromo e dell'iodio. — Considerando all'azione di questi tre corpi elementari, che s'impiegano insieme sulle materie colorenti, col concorso dell'acqua, come sono essere costantemente, essi operano per via indiretta, in quanto che scendendo a separando l'acqua nei suoi elementi, s'impadroniscono dell'idrogeno col quale formano dell'idracido, mentre l'ossigeno disgiunto dall'acqua decomposta aggredisce la materia colorante e la modifica.

Se trattasi di un principio colorabile, questo per influenza dell'ossigeno si converte in materia colorata, se di un colore già formato, o muta di tinta, o rimane distrutto. L'indaco bianco colla solazione di cloro passa rapidamente all'azzurro pecora, sequestrando l'azione del cloro, l'azzurro volta al giallo, e dopo ciò rimane inconvertibile per retrocessione in azzurro e bianco. Nell'imbianchimento delle fibre tessuti vegetali, come lino, canapa, ecc., la loro materia colorante naturale, il modo pigliano il giallognolo, rugginoso, si distrugge e scolora, divenendo solubile, perchè il cloro serve di mezzo a formarle l'ossigeno nascente che la intacca e la trasmuta. Così il cloro, per la stessa ragione, nella stampa delle tele, produce gli spazi bianchi su certi fondi dei tessuti già tinti, o di modo d'imprimervi altri colori, quando ne sia tolta l'eccedenza per via di lavacro.

Posto che l'acqua non intervenisse, il cloro pur nondimeno agirebbe sulle materie colorenti secche, purchè vi fosse aspirata dalla luce diretta. Coll'indaco azzurro secco non produce effetto nell'oscurità; esperimentando nella luce diffusa succede rischiarimento con formazione di acido cloridrico, alla luce solare l'indaco si scolora rapidamente e rimane distrutto.

Il bromo e l'iodio si comportano in maniera somigliante del cloro, ma con forza minore, perchè nelle azioni chimiche, se lo assomigliano, tuttavia gli sono inferiori.

Azione dell'idrogeno o dei composti che possono formarlo in stato nascente. — L'idrogeno libero, gassoso, già sviluppato, non pare, da quanto ci è noto, che esercitasse azione riduttrice sulle materie colorenti, o loro si aggiunga in combinazione modificandone lo stato molecolare, ma non è l'ugual cosa dell'idrogeno che può essere ceduto dai composti idrogenati facili ad abbandonarlo in certe date condizioni, ovvero che si può sprigionare a poco a poco in qualche reazione, più o meno complessa, come in alcune fermentazioni. Raccogliendo per sommi capi per quali vie le materie colorenti sono modificate dall'idrogeno, o dimondandosi parzialmente, o idrogenandosi, ciò che si esprime col vocabolo *riduzione*, si ha questo segue.

1° Che succedono gli effetti di riduzione quando certe materie colorenti sono in miscuglio con sostanze organiche in putrefazione, in ispecie nella fermentazione mucosa. L'indaco mosto con urina putrefatta si riduce, sciogliesi coll'aiuto dell'ammoniaca derivante dalla putrefazione, e per tal modo si rende atto alla tintura delle stoffe. La curcuma si scolora da sè, ammollando, in vaso ben chiuso, per riacquistare allorchè si riconcuda l'accesso all'aria. L'indiana si scolora rapidamente in contatto del solfidrato di ammoniaca. Nella putrefazione succede sviluppo d'idrogeno per cui quando alcuni sali metallici pervenuti possono a sali di protossido, il solfidrato di ammoniaca si scompone, depositando solfo e cedendo l'idrogeno che è proprio dell'acido solfidrico, sommisto coll'ammoniaca.

2° Che i metalli o metalloidi aventi tendenza ad ossidarsi in contatto delle basi salificabili, togliendo l'ossigeno dall'acqua, producono sommamente gli effetti di riduzione e scolorano le materie colorenti; tali sono l'arsenico, l'antimonio, ed i loro ossidi minori, lo stagno, e lo zinco. I detti corpi propendono a fissare ossigeno per convertirsi in ossidi affine di saturare le basi presenti.

3° Che lo zinco coll'acido solforico diluito riesce al medesimo scopo, ossidando che scompone l'acqua e ne svolge l'idrogeno.

4° Che l'acido solfidrico e l'acido solforoso fanno come gli agenti già mentovati, il primo perchè inclina a convertirsi in acido solforico, il secondo perchè tende a cedere l'idrogeno.

5° Che l'etere e l'alcole, sempre coll'acido solforoso, si comportano come riduttori gagliardi, così come descrivemmo, per la loro proprietà di detto acidogeno ad ossidarsi sagrificandosi acido acetico ed altri prodotti.

Fra tutti gli agenti riduttori due principalmente furono studiati in riguardo alla loro efficacia e potere modificante dei principi coloranti: e sono l'acido solforoso e l'idrogeno solforato. Quanto all'acido solforoso, non si può dare realmente che sia un vero riduttore: dacchè in sulle prime in modo apparente opera per combinazione chimica, cioè si combina colla materia colorante, e così la rende incolora, durante il tempo in cui la perdura combinata. Che se venga espulso da un acido più forte, cessando la sua combinazione, cessa la causa della scolorazione e ricompariscono le tinte che erano scomparse. È notevole l'esperienza di esporre una rosa rossa ai vapori del solfo in combustione, con che perde il colore, per ripigliarlo immergendo la fiala nell'acido solforico diluito. Se si sciacqua l'operazione non deteriorerà la rosa, avvolgita e tagliata all'atto buchè sia priva di colore solforoso, lo manifesta di nuovo nell'essere immersa coll'acido solforico. Tuttavolta non è da credere che a lungo andare l'acido solforoso rimanga inattivo nella materia colorante, perchè con tempo ringiovisce e la distrugge. Effetti somiglianti a quello descritto per la rosa si ottengono colla lacca, collo sviluppo di varii, colori che scompaiono immediatamente per ricomparire di nuovo quando si ritorni l'acido con un alcali.

L'idrogeno solforato, in certi casi agisce come vero riducente, cedendo cioè il proprio idrogeno alla materia colorante che si decolora parzialmente e si idrogena, in altri opera a somiglianza dell'acido solforoso, cioè combinandosi e sciogliendo per semplice combinazione, onde il colore si può recare di nuovo con incomporre la combinazione avvenuta. Chevreul osservò che l'ematina o materia colorante del sangue passa al giallo quando anche l'idrogeno solforato, a un tenue odore si bocca ben tappata, fosse per mescolarsi affatto in termine di alcuni giorni.

Facendo bollire la soluzione del vino il colore ricomparisce perchè si separa dall'idrogeno solforato lasciando raffreddare torna ad esso tutto perchè l'idrogeno solforato si ricombina aggiungendo un alcali l'ematina si ricupera inalterata e si forma contemporaneamente del solfuro acidulo.

Azione del carbone. — Il carbone polverulento, sì animale che vegetale, come ottenuto dall'incarbonimento degli ossi del sangue secco dei pelli, ecc., oppure dei tronchi e rami delle piante, possiede la nota proprietà di sottrarre da un'acqua colorata da qualche materia organica il principio colorante che precipita sopra di sè e torna limpido finchè non gli sia tolto da qualche solvente gagliardo, come sarebbe uno solvente di potassa caustica. Di tale fenomeno fu già discorso con debito particolare nel vol. 2° p. 734 di questa Opera. Parecchi ossidi metallici idrati quali l'allumina, il sesquiossido di ferro e il sesquiossido di cromo, come pure il solfuro di piombo ottenuto per precipitazione, hanno la qualità medesima e somiglianza del carbone. L'allumina in modo speciale, che per essere bianca manifesta la sua azione nella materia colorante, perchè non assume il colore e forma quelle composizioni indicate, atte per le pitture, che si chiamano lacche (vedi Lacca, chim. tecn.).

Parmi che a notare che il potere decolorante due delle sostanze sembra in congiugnere colla loro qualità di fissare sulle fibre tessili ed operare come *mordenti*, cioè come sostanze intermedie, per cui le materie colorante aderiscono stabilmente alla fibra o la tingono del loro colore.

Azione dell'acqua. — L'acqua agisce in modo principale come solvente di certe materie coloranti, ed in qualche altro caso come solvente in cui la materia colorante riassumendo sostanza in stato di particelle microscopiche e sospese in essa, le sospese nell'atto in cui si separano dal loro solvente naturale l'alcole per esempio, agevola la loro bontà sulle fibre alle quali si attaccano e aderiscono.

Sembra che quando una materia colorante è ancora di congegno tra suoi componenti si mostri inadatta a distogliersi nell'acqua, e conduce amaro che è poco congegnato e conducibile affatto. Lasciando a la intanto alquanto più congegnate si sciolgono già alquanto, la brasilina e l'ematina, più recite ancora di congegno si sciolgono facilmente. Ma questa regola soffre la sua eccezione, che ossia quando il congegno cominciò a sopraabbondare nella molecola della materia colorante e la conduce verso lo stato resinoso, torna a manifestare l'insolubilità.

I sali minerali contenuti nelle acque naturali modificano sovvertimento la solubilità delle materie coloranti, i sali calcari a lorruggiare e precipitando le parte e peggiorandone la tinta e rendendo la tinta stessa sulle stoffe prurito e ne lappare mal che col tempo. A ragione dei casi accennati, si preferisce acqua pura e distillata e di neve, la pioggia raccolta entro cisterne coibentate reta dibgrosse accumulate lontano priva anche di materie organiche in cui si decomponendo.

L'acqua contiene sempre dell'aria in soluzione, e perciò dell'ossigeno. Da ciò si viene la facoltà che ingenera di rendere colorate certe principi colorabili, come sarebbe l'indaco bianco il quale ne essere stemperato passa già al azzurro. Ma profondamente nel caso medesimo ed in altri somiglianti l'acqua intervenne come mezzo acceleratore di condensazione, in quanto che determina e procura la reazione tra l'ossigeno derivante dall'atmosfera e la molecola colorante, in quel modo con cui vediamo che opera

ad accelerare la decomposizione dell'idrogeno solforato, facendone deporre il solfo e ossidare l'idrogeno.

L'acqua in vapore, non solo per cagione della temperatura, ma pure per azione propria contribuisce alla fissazione e sviluppo dei colori sulle stoffe, con che si hanno quelle tinte che presero il nome di *colori a vapore*.

Azione dell'alcole e di altri liquidi. — L'alcole di vino, lo spirito di legno, l'acetone, il solfuro di carbonio sono dissolventi di una importanza considerevole per certe materie coloranti, in ispecie per molti di quei nuovi colori che pigliano il nome di *colori di anilina*, e che furono descritti in CATRAME (COLORI DERIVATI DAL). E mentre giovano per disciogliere, contribuiscono anche, in parecchi casi, alla formazione stessa delle materie colorante, in ispecie l'alcole di vino e lo spirito di legno.

Ossidi metallici. — Gli ossidi di metalli alcalini, terroso-alcalini, terrosi e pesanti, in ispecie la potassa, la soda, la calce, la barite, l'allumina, l'acido e l'ossido di cromo, gli ossidi di ferro, di piombo, di stagno prestano grandi servigi, quasi per l'estrazione e modificazione dei colori, quasi per la loro fissazione sulle fibre e il variare vantaggioso dei loro toni. Molte volte la materia colorante si combina coll'ossido metallico ed ingenera un composto o solubile od insolubile, a norma dei casi, altre volte le proprietà di combinarsi è del solo principio colorabile, come l'endaco bianco che si unisce chimicamente alla potassa, alla soda ed alla calce, mentre l'azzurro non contrae combinazione di sorta. Tale maniera di composti si formano a freddo oppure a caldo, per lo più nel secondo modo.

Quando il composto è a base di un ossido insolubile, suole essere denominato *lacca*.

Per effettuare la combinazione non si ha che mescolarne le soluzioni allorchè sono solubili ambedue, od almeno è solubile l'ossido, se questa poi non fosse atta a disciogliersi, l'effetto si ottiene purchè si trovi in istato d'idratazione, che è quanto dire in quello stato in cui si fa deporre da uno de' suoi composti salini col mezzo di un alcali. In generale poi gli ossidi disidratati, quali, cioè che per influenza del calore o di altre circostanze si agglomerarono, divennero insolubili e perdettero la solubilità negli acidi, non sono capaci di combinarsi colle materie coloranti. Gli ossidi di ferro, di allumina, di cromo, in precipitato recente e gelatinoso s'impadroniscono subito delle materie coloranti, se sono state calcinate hanno perduto qualsiasi efficacia.

La potassa, la soda e l'ammoniaca, talvolta mescolate la calce, danno origine a combinazioni solubili, a meno che non si tratti di soluzione troppo salata, perchè in allora si può deporre il composto in istato di non solubilità nello stesso liquido. La barite, la stronziana, l'ossido di piombo e la calce (in più casi) ingenere precipitano seco loro la materia colorante e spogliarne il bagno di tintura.

Per conseguire la materia colorante in forma di precipitato o composto insolubile, si procede diversamente, a norma della condizione in cui si ha o si riscontra.

1° Posto che sia solubile per sua natura, si può mescolare con un sale solubile contenente a base un ossido, che si fa non solubile quando è libero, si aggiunge poscia un reattivo che faccia precipitare l'ossido metallico, e questa trarrà seco la materia colorante in combinazione insolubile. Ad esempio, quando si mescola una soluzione di robbia con allume e si versa ammoniaca, l'allumina, precipitando, porta via dal liquido la materia colorante della robbia. È un metodo con cui non si riesce ad ottenere colori vivaci ed aperti.

2° Supposto, pur sempre, che la materia colorante sia solubile di sua natura, si può avere precipitata mescolandola con un sale doppio, a base di alcali o di un ossido terroso o metallico, il quale per ebullizione tende a scomporsi e a deporre un sale basico, con questo rimane combinata e indisciolta la materia colorante. Così coll'allume basico, più ricco di allumina che l'ordinario, ovvero coll'allume saturo a freddo con acetato di piombo, si ha, mescolandovi una soluzione di robbia e scaldando fino ad ebullizione, una posatura in cui è combinata la materia colorante.

3° Sempre avendosi solubile la materia colorante, si può precipitarla in forma di lacca col sopravvertervi una soluzione di un sale basico, il quale in contatto con essa si divide in sale neutro, che rimane disciolto, ed in ossido, che si depone combinato colla detta materia colorante. Si procede per tal modo, valendosi del solfoacetato di piombo.

4° Nel caso in cui la materia colorante sia disciolta col mezzo di una base con cui forma un composto solubile, se ne ottiene la precipitazione aggiungendo un sale solubile, il quale, cedendo la base cui è associata la materia colorante, produce una decomposizione, per la quale il proprio acido si unisce colla base mentovata e rimanga disciolto, mentre l'ossido che gli apparteneva si depone insieme colla materia colorante. La soluzione di endaco nella calce, mista col cloruro di stagno, ingenera del cloruro di calcio che rimane disciolto, e l'ossido di stagno forma lacca insolubile coll'endaco.

Da quanto si espose fino ad ora chiaro apparisce che le materie coloranti naturali, e parecchie derivate da principi colorabili per operazioni chimiche successive, manifestano l'indole di acidi, ovvero si comportano a maniera di acidi in quanto che sono solubili alla mercè delle basi solubili, e diventano insolubili quando s'incontrano con basi insolubili.

Ciò non potrebbe verificarsi per i colori di anilina e derivati dal catrame, dacchè per la maggior parte fungono la funzione ed hanno le vere qualità di alcaloidi o di basi organiche in genere.

Ma, rispetto alle basi, ciascuna materia colorante appalesa un inclinazione più o meno gagliarda ad unirsi, di guisa che, avendo più materie coloranti in un solvente comune e mischiandovi una sola base, si vede che prima si precipita una e si appresso un altra, secondo le diverse affinità. Se, per esempio, si mette dell'allumina in una soluzione mista di robbia di cocciniglia e di guado, l'allumina s'impadronirà da prima della cocciniglia, poscia della robbia ed in ultimo del guado.

Azione degli acidi. — Gli acidi hanno tendenza a separare le materie coloranti dalle basi ed anzi a cui sono associate. Quando le tali materie si trovano nelle composizioni per tingere, ovvero sono già aderenti alle fibre nei tessuti o filati non. Dell'accennata proprietà si trae utile partito nell'arte tintoria e nella stampa delle tele, tanto per rendere solubile una data materia che ammassa in un bagno in stato insolubile, quanto per sottrarre il colore tinto pretamente sopra una stoffa od anche per impedire che il colore si fissi sopra certi spazi della stoffa in cui si vuole imprimervi un altro.

Secondo la natura della materia colorante, la temperatura in cui si opera, il grado di concentrazione degli acidi, variano gli effetti del medesimo sulle materie coloranti. Quando l'acido solforico concentrato le aggredisce senza distruggerle, è segno che possiegono un grado eminente di solubilità. Allorchè con acqua la soluzione solforica esce rappresentano colle qualità che loro sono in proprio. È opposto ciò che si osserva allorquando si tratta coll'acido solforico concentrato la robbia polverizzata: le altre materie organiche della radice rimangono distrutte, allorchè ed incarbonite, ma l'allumina rimane intatta, anzi, diluendo con acqua il liquido solforico, si depone con caratteri che le sono particolari. Con altre materie coloranti, l'acido medesimo dà solamente ad acidi sopolati, come a composti con quali partecipano gli elementi di esso ed i costituenti della materia colorante, facendovi digerire la lanicchia, l'indigotina, si formano gli acidi solfoindigotico, solfolanicchico, solubili e forniti di qualità tintorie. Sono combinazioni che ingenerano principalmente con quelle materie coloranti che per l'azione del calore sopportano e si sublimano intatte.

Allorchè si fa agire colle materie coloranti non sublimabili, e si fa intervenire anche il calore, si finisce per averle distrutte, perchè non resistono alla sua forza decomponente.

L'acido nitrico opera come ossidante, e su qualcuna fonte dell'azione senza scomporre l'assetto molecolare, ma per lo più la attacca profondamente, e ne sognano vere prodotti d'indole resinosa o di altra natura.

L'acido cloridrico, quando è concentrato, distrugge la maggior parte delle materie colorabili e coloranti, ed in ispecie quelle che non sono vaporizzabili.

Ma per ciò che riguarda l'azione degli acidi concentrati basta quanto esponemmo, dacchè nell'arte tintoria e nella stampa delle tele, non si usano acidi concentrati, e questi o toglierebbero la tenacità alle fibre vegetali ed animali, o le distruggerebbero affatto, onde fa d'uopo che si esamini come si comportano gli acidi diluiti allorchè sono posti a contatto delle materie coloranti.

Allorquando si mescola un acido diluito a freddo con una materia colorante, ne diminuisce la solubilità quando era solubile, operando a caldo, o può rendersi insolubile, ovvero si può discogliere parzialmente, ma nel raffreddare si depone cristallizzata. Forse gli acidi diluiti vi agiscono sopra, si modificano a poco a poco o prontamente, come fanno sullo zucchero d'uva, ciò almeno lo congetturano in conseguenza delle alterazioni quotidiane a cui soggiacciono i sughi per natura mercè quella specie di fermentazione a cui soggiacciono.

Ma nel primo contatto un acido diluito opera sulla materia colorante vegetale, ne modificano il tono, o mutano il colore. Si tende comunemente per fatto generale che facciano passare all'arancione i rossi, al rosso gli azzurri, al verde i gialli. Gli alcali, usati a neutralizzare l'acido, le riconducono al colore primitivo. Da ciò si apprende come si possa, quando occorra, far nascere una mutazione e l'altra secondo che si adopera un acido od un alcali. Per spiegare i passaggi accennati di colore si ammette, come è di fatto, che l'acido induca il rimescolamento di colore perchè rende libera la materia colorante dalla combinazione con una base, mentre le basi rimettono la tinta di prima, perchè estinguendo l'acidità, ripigliano la combinazione la materia colorante. Di questo fatto ce ne porge un esempio notevole la laccamuffa, è come la reazione degli acidi perchè è libera e manifesta il colore naturale, è sottratta al contatto degli alcali per la combinazione che vero sono contrarie. Ma non sempre succedono le variazioni per effetto di un semplice spostamento e ricomponimento di combinazione, onde quando tinture di materie coloranti non combinabili ad con acidi, nè con basi, si suppone che le mutazioni a cui soggiacciono per l'influenza o di questo o di quelli derivano da una modificazione intima alla quale sono costrette sia per cristallizzazione sia per determinazione delle loro molecole.

Azione dei sali. — I sali, in certi casi, ora impediscono ora ritardano la soluzione delle materie organiche, e ciò senza che intervenga un azione chimica, è un puro fatto fisico.

Gli altri si comportano chimicamente, quasi sali

che contengono un acido debole, come il carbonico e l'acetico, possono comportarsi come farebbe una base, perchè lasciano facilmente che la materia organica s'impadronisca della base e ne scacci l'acido che le era combinato. Agiscono come acidi quelli che contengono un acido gagliardo, il quale non si dimostra astretto a non lo è nemmeno in eccesso; sali a base debole e ad acido forte, ed i sali a soprabbondanza di acido.

Fu già esposto, parlando dell'azione degli acidi, in qual modo le materie coloranti discorrono, operando per doppia decomposizione, reagiscono con certi sali, onde precipitano in masse di lacche; qui aggiungeremo solo che per conseguire l'effetto che è indispensabile per la fissazione di esse sulle fibre tessili, fa d'uopo sciogliere il sale in che fa da mordente, acciò il precipitato insolubile di materia colorante e di ossido metallico (barite ed altro) sia di natura da aderire stabilmente alle fibre e resistere ai solventi comuni. Talvolta, quando la materia colorante è solubile per sè, senza uopo di alcali, un dato sale può scomporsi a fronte di essa, render libero il proprio acido, unirsi alla materia e fissarsi sulle fibre; e ce ne ha un esempio tra l'ematina e il cloruro di stagno, ove con precipitati l'ematina combinata e adesiva all'ossido di stagno, e si rende libero dall'acido cloridrico. Ma questo non succede mai se il sale non sia in una delle seguenti condizioni: o con tendenza a dissociarsi in acido ed ossido metallico, come avviene del cloruro di stagno, per la cui scomposizione basta una lunga diluizione nell'acqua, o non avendo di affinità debole, a inclinare a volatilizzare o gassificarsi, come per i carbonati e gli acetati, oppure con soprabbondanza di base, e perciò disposto a scendere al sale neutro e base libera, come per l'allume che fu saturato con un alcali a freddo.

Azione dei solventi organici. — L'alcole e l'etere qualche volta sono usati per tenere in soluzione le materie coloranti, e per certi casi l'alcole principalmente è indispensabile, come nei varii colori di anilina, e qualora non si avesse l'ostacolo del costo, si converrebbero di frequente nell'arte tintoria.

Eccettuate le indigotine, tutte le materie coloranti organiche sono solubili nell'alcole e nell'etere, in ispecie quando si agevoli l'azione solvente col mezzo del calore. Procedendo a caldo, il liquido depone la parte della materia colorante cristallizzata in cristalli più o meno precisi e splendenti. Per lo più le soluzioni si compongono tinte che si accompagnano da alternazione, ma qualora succeda, se ne ha indizio dal mutare di tono e di colore.

Quando l'alcole è marcato coll'acido cloridrico o l'acido solforico ha potere di sciogliere tutte le materie coloranti organiche, in ispecie a caldo, ed è appunto sull'alcole acidulato che si hanno mutazioni più di avanti. L'acido impera a ciò che l'alcole diventi un riduttore e tende a dissolvere proporzionalmente l'ossigeno, onde, per esempio, si vede che l'indaca rimane scoloretta.

L'acetone e lo spirito di legno sono buoni dissolventi per certe materie coloranti, mescolati con uno degli acidi nominati si comportano come fa l'alcole comune, sulla rubina, sull'indaco, sul guado producono modificazioni gravi.

Anche l'essenza di trementina è un buon dissolvente per qualche materia colorante, agisce sul rosso di Adrianopoli. Il solfuro di carbonio fu pure proposto al detto effetto, sciogliendo i sacchetti dell'orpaccetta, la carmina dove coesistesse, ecc.

Alcuni materiali organici furono adoperati, non tanto a sciogliere la materia colorante, quanto a separarne le sostanze eterogenee, come la nafta che parrebbe l'indicata della sostanza resinosa che l'accompagna, il solfuro di carbonio che toglie alla carmina i principii eterogenei ai quali è commista.

COLORANTI MATERIE (MANIERA DI SEPARARLE PER VIA DI CAPILLARITÀ) *Schon. Zeit.* — Schonbein ebbe ad istituire alcune curiose esperienze sull'assorbimento delle soluzioni saline, acide, alcaline e colorate nella carta senza colla, per via di capillarità, osservando che nella carta succedeva una separazione tra la materia disciolta ed il solvente, di modo che mentre il liquido si arrampicava più in alto la sostanza sciolta si fermava ad un dato punto, cercando di seguirla nell'acqua. Prese a quest'effetto liste di carta non collata, e le sospese verticalmente nei liquidi da saggiarsi in modo che vi si immergessero per due o tre millimetri a metà.

1° Che la carta, tinta colla carmina, immersa con uno degli estremi in soluzione diluita di potassa (al 140°) mutava colore fino a due centimetri di distanza dal pelo della soluzione, per un centimetro più in alto non diede mutamento. Uguale fenomeno si ripetè colla carta di tornasole arrossata. La soluzione di barite, stronziana e calce diedero effetti più marcati, in quanto che la reazione alcalina si tenne più vicina di quella che colla potassa.

2° Che la carta azzurra di tornasole tenuta per un estremo in soluzione acida (di acido solforico, nitrico, cloridrico, ossalico, tartarico) non passò al rosso che per tre quinti della estensione che si venne bagnando capillarmente.

3° Che la carta intrisa in soluzione di un sale di ferro e posta indi in soluzione di acido gallico o di prussiato giallo di potassa non si colorì che fino alla metà della lunghezza dell'imbibizione.

4° Che la carta collocata nel modo descritto in contatto di una soluzione d'indaco non si colorì che a metà.

Goppelsröder applicò le osservazioni mentovate alla separazione delle materie coloranti miste in un solvente, per riconoscere una dall'altra, supponendo

che cascuna percorga una data forza di ascensione capillare nella carta.

L'acido picrico, fra le materie colorante, si dimostrò più innanzi nell'ascensione capillare. Quando si mescolano soluzioni di acido picrico e di curcuma, e vi si pone una lista di carta bibula, si formano nella carta tre strati: l'inferiore tinto dalla curcuma, il medio dall'acido picrico, il superiore bagnato di acqua sola. Si riconosce lo strato di curcuma da quello dell'acido picrico da sè, che, immergendo in liquido alcalino, il primo rimane, ed il secondo scompare.

Nell'alcole la separazione succede in maniera non diversa.

Con soluzioni di acido picrico ed azzurro d'indaco, acido picrico e muremide, acido picrico e fucsina, si osserva costantemente un arrampicarsi più alto dell'acido picrico. Goppelsröder si valse del mezzo descritto per riconoscere nella fucsina greggia una certa quantità di acido picrico, mescolatovi insieme con altre impurità.

Fatti analoghi furono verificati per l'orseina, indaccio azzurro che prende al violaceo, di cui i coloristi lo vorrebbero privo. Avendo immerso lista di carta in una soluzione di orseina, si dileguava, salendo più in alto una sostanza rossa, avente i caratteri della fucsina. Bruciando la carta così arrossata, separando le striscie di color diverso, e digerendole con alcole, si ebbero una soluzione rossa, ed altra di azzurro schietto, con che si potè separatamente tingere della seta.

È manifesto che seguitando le indagini si debbono conseguire altri risultati degni dell'attenzione dello analizzatore industriale.

COLORANTI MATERIE DELLA BILE (*chim. gen.*). — **Bilirubina** (*red.* vol. II, pag. 150). — Thudichum (1868) ci ha insegnato a preparare la bilirubina in grande quantità con calcoli biliari dei bovi: si prendono questi calcoli, si polverizzano sottilmente, si mette la polvere a contatto di poca acqua calda, poi vi si affonda sopra molta acqua bollente, e dopo alcuni giorni si decanta, si lava con nuova acqua, si lascia digerire a bagno maria e bollire con alcole concentrato, fino a che si sciolga qualche materia; si tratta con acido cloridrico freddo, poi una seconda volta con alcole, quindi con etere, infine con cloroformio, e si estragga la bilirubina dalla polvere. Ma per averla pura è necessario raccogliere sopra un filtro il residuo dell'evaporazione della soluzione cloroformica, lavarlo con cloroformio freddo fino a che il liquido non è più colorato che in giallo-rossastro e il residuo non è più verde; il liquido di lavatura allungato con alcole dà un precipitato di bilirubina, che si raccoglie sopra un filtro, e si lava con alcole, e dalle acque madri alcoliche si hanno i cristalli della materia colorante rossa della bile, la quale, sciolta nel cloroformio si riprecipita con alcole. Il residuo contiene ancora della bilirubina, che solamente può estrarsi con soluzione alcalina di potassa. La bilirubina ottenuta in tal modo forma cristalli rosso bruni con riflessi purpurei ed azzurri, appartenenti al sistema romboidale.

La bilirubina non si scioglie nell'acqua, è poco solubile nell'alcole bollente e nell'etere, un poco più nella benzina e nel solfuro di carbonio, ma il suo migliore solvente è il cloroformio, che ne scioglie una parte per ogni 586 del suo peso, formando un bel liquido rosso bruno, che per l'azione della luce diviene nero. Facendo passare una corrente di gas acido cloridrico nella soluzione cloroformica di bilirubina, o distillando, resta nella storta un miscuglio di due corpi verdi, solubili nell'alcole, dei quali uno solo si scioglie però nell'etere.

La bilirubina sciogliendosi nei liquidi alcalini forma un liquido rosso arancione o giallo con tanto intenso colorimento che uno strato di 15 millimetri contenente un millesimo di sostanza colorante presenta ancora una colorazione ben visibile. Tali soluzioni alcaline sono facilmente alterate dalla luce, dopo di che non precipitano più coll'acido cloridrico. Dalla soluzione sodica con un eccesso di alcole si depone il *bilirubinato sodico* in fiocchi voluminosi bruni. Il *bilirubinato calcico*, già ricordato a p. 150, è rappresentato dalla formola $(C^{16}H^{18}Az^2O^6)Ca$, forma la maggior parte dei calcoli biliari umani, non si scioglie nel acqua, nell'alcole, nell'etere, e neanche nel cloroformio; a questa combinazione somiglia il *bilirubinato di barite* che si ottiene per doppia scomposizione; quello di *piombo* è pur conosciuto, e quello di *argento* è costituito da fiocchi violetti, che annerisconsi per l'azione del calore.

Scaldando a 100° la bilirubina sciolta nel cloroformio ed unita all'acido acetico entro tubi chiusi per 8 o 12 ore, il liquido, dapprima giallo arancione, prende una bella colorazione verde intensa, dovuta alla trasformazione della bilirubina in biliverdina; agitando il contenuto dei tubi nell'acqua, il cloroformio colorito in verde va a fondo, l'acido acetico si scioglie nell'acqua, nella quale si trova dell'ammoniaca provenente dall'azoto della materia colorante rossa. L'acido cloridrico e l'acido tartarico offrono la stessa reazione, ma non riescono ad operare la completa trasformazione dell'una nell'altra materia colorante.

Per conseguenza R. L. Maly (1864), che constatò pel primo questo fatto, ritenne che la bilirubina sia un'anfimide che egli chiama *biliverdinoanfimide*.

La bilirubina si trasforma facilmente in biliverdina per l'azione del bromo: di fatto se si espone la prima materia ai vapori del bromo in un atmosfera umida, avviene prontamente questa trasformazione, come avviene anco quando si aggiunge il bimalato di piombo ad una soluzione alcalina di bilirubina,

fino a che gli acidi producono nella soluzione un precipitato verde (O. Maly, 1868).

La soluzione della bilirubina nel cloroformio o nell'ammoniaca assorbe tutti i raggi azzurri e violetti, la soluzione alcalica concentrata non lascia passare che i raggi verdi, ma la soluzione è allungatissima non assorbe che il rosso estremo.

Maly ammette che i prodotti colorati che si formano l'uno dopo l'altro per l'azione dell'acido nitrico sopra la bilirubina non sono altro che gradi diversi e successivi di ossidazione della materia stessa. Il tartrato cupropotassico trasforma la bilirubina in biliverdina.

Thudichum (1868) assegna alla bilirubina la formula $C^{16}H^{18}AzO^{3}$, appoggiandosi alla composizione dei seguenti composti metallici (bilirubinati e colofenati)

Bilirubinati alcalini. — Il composto ammoniacale è solubile nell'alcole concentrato, insolubile nell'etere nei sali metallici dà luogo a precipitazione dei corrispondenti composti. Anche il composto potassico è insolubile nell'etere, e si scioglie meglio nell'acqua pura che nella incina alcalina.

Bilirubinato neutro di argento, $C^{16}H^{17}AgO^{3} + H^{2}O$ — Precipitato rosso bruno, che si ottiene per doppio scompostamento e si secca sull'acido solforico.

Bilirubinato basico di argento, $C^{16}H^{17}Ag^{2}O^{3}$ — Col nitrato di argento e bilirubinato basico (con un eccesso di ammoniaca) di ammonio si ottiene questo sale basico, che non precipita altro che in seguito alla neutralizzazione dell'ammoniaca libera, che scioglie il sale argentico.

Bilirubinato neutro di calcio, $(C^{16}H^{18}AzO^{3})^{2}Ca + 2H^{2}O$. — Precipitato bruno verdastro. Si ottiene anche un sesquisale, che è quello già ottenuto da Strecker

Bilirubinati di bario. — Il sale neutro risponde alla formula $C^{16}H^{18}AzO^{3})^{2}.^{1}Ba + 2H^{2}O$), e si ottiene dalla soluzione ammoniacale (alcalina) di bilirubina nel cloruro di bario. Con una soluzione ammoniacale neutra di bilirubina si forma invece il sesquibilirubinato ($C^{16}H^{18}AzO^{3})^{3}$ $Ba^{2} + 2H^{2}O$).

Sesquibilirubinato di zinco, $(C^{16}H^{18}AzO^{3})^{3}$ $Zn^{2} + 2H^{2}O$). — Precipitato bruno-rossastro

Bilirubinato basico di piombo, $C^{16}H^{17}AzO^{3})Pb$. — Si forma affondando soluzione di acetato di piombo in altra soluzione ammoniacale di bilirubina.

Biliverdina e colorierina (vedi vol. II, pag. 158) — La soluzione alcalica verde di questa materia è colorita in azzurro, poi in violetto rossastro, e quindi in giallo sporco dall'acido nitrico. La soluzione alcalica verde, quando è divenuta bruna pel contatto dell'aria, dà coll'acido cloridrico un precipitato che forma un liquido verde, sciogliendosi nell'alcole, che ritorna bruno cogli alcali, e che coll'acido nitrico presenta la reazione della bilipratina.

La biliverdina si ritrova nella placenta del cane, ma non si rinviene nei calcoli biliari. Cristallizza in pagliette rombiche

L'acido solforoso volta al giallo il colore della soluzione alcalina della biliverdina. L'acqua precipita questa materia colorante verde dalla sua soluzione alcalina, la soluzione acquosa di potassa non la precipita, ma volge il colore del liquido al giallo l'ammoniaca forma colla biliverdina un composto solubile nell'acqua. Aggiungendo carbonato di sodio alla sua soluzione alcalina, ed evaporando tutto l'alcole, si ha un residuo solubile nell'acqua, che si colora in verde quando non è necessario come prima si credeva, la presenza degli acidi biliari per rendere la biliverdina solubile nella bile acquosa (R. L. Maly, 1864)

Trattando la bilirubina con acqua di calce e di barita, come sopra dicemmo, si ottengono precipitati che non sono altro che combinazioni di biliverdina colle terre alcaline

L'acetato di piombo induce nelle soluzioni di biliverdina un precipitato verde, il nitrato d'argento un colorimento bruno rossastro

Si può trasformare la biliverdina in bilirubina (Maly) a tal fine si fa passare una corrente di gas ammoniaco secco in una soluzione cloroformica di biliverdina, entro un pallone scaldato tra 120 e 130° il cloroformio volatilizza, e resta una materia gialla bruna, che si scioglie nell'ammoniaca, si agita con cloroformio, e si sopranatura con acido acetico. Col cloroformio si discioglie la bilirubina formatasi, si evapora, si riprende il residuo con alcole, che porta via qualche traccia di biliverdina formatasi per l'azione dell'acido acetico, e resta della bilirubina, che, sciolta nel cloroformio e poi evaporata, cristallizza.

Si può ottenere una grande quantità di biliverdina polverizzando i calcoli biliari che si estraggono dal fegato dei maiali e dei bovi, disciogliendoli nell'acido solforico concentrato, ed aggiungendo dell'acqua, che precipita la materia colorante verde impura. Il precipitato si tratta con alcole, e colla evaporazione si ha la biliverdina (T. L. Phipson, 1868)

La biliverdina differisce, secondo R. Maly (1868), dalla bilirubina per un solo atomo di ossigeno, perciò si dovrebbe rappresentare colla formula $C^{16}H^{18}Az^{2}O^{4}$; mentre Strecker sospettava che contenesse di più anche gli elementi dell'acqua, e Thudichum (1868) le assegna la formula $C^{16}H^{18}AzO^{4}$. Questi ultimi credono risulti dall'ossidazione della bilirubina con sviluppo di anidride carbonica

$$\underbrace{C^{16}H^{18}AzO^{3}}_{\text{bilirubina}} + O^{2} = \underbrace{C^{16}H^{18}AzO^{4}}_{\text{biliverdina}} + CO^{2}$$

Inoltre Thudichum rappresenta il precipitato che forma l'acqua di barita nella soluzione alcalina di

biliverdina colla formola $C^{32}H^{18}N_4O^6$, che corrisponde a 3 molecole di biliverdina, in cui la metà H^2, e alla combinazione della biliverdina colla calce assegna la formola $C^{32}H^{18}Ca^2Az^4O^{12}$, che corrisponde ad un aggregato di 9 molecole di biliverdina, in cui 4 atomi di idrogeno sarebbero sostituiti da 2 atomi di calce.

Anche l'acetato neutro di piombo dà luogo colla biliverdina ad un precipitato poco solubile nell'alcole bollente, e l'acetato basico dello stesso metallo, come l'acetato di rame, precipitano intieramente la soluzione alcoolica della stessa materia colorante verde, ma questi precipitati non sono stati sottoposti ad analisi.

La bilirubina si scioglie nell'acido cloridrico, ed il liquido verde produce un precipitato col cloruro mercurico e col cloruro di platino. L'iodio la converte in una resina nero-verdastra, il cloro la scolorisce la sua soluzione alcoolica, evaporando la quale si depongono fiocchi gialli che contengono cloro, e che fan formare una massa rossastra. Col cloro nascente ($HCl + ClKO^3$) si ottengono tre prodotti clorati insolubili nell'etere, e solubili uno nel cloroformio, i due altri solubili nell'alcole. L'ossido di argento umido trasforma la biliverdina in bilipurpurina, reazione che avviene facilmente aggiungendo un po' di nitrato di argento ad una soluzione ammoniacale di biliverdina. L'azione prolungata dell'ossido di argento dà luogo ad una materia colorante gialla, che Thudichum (1868) chiama bilifuscina, e che è un corpo bruno giallastro, in grani cristallini, insolubile nell'etere, solubile nell'alcole ed un poco nell'acqua, come pure si scioglie nei liquidi alcalini, ma ne è riprecipitato dagli acidi. Anche il biossido piombico trasforma la biliverdina in bilifuscina, ma non così opera l'ossido di mercurio.

Trattando la soluzione alcoolica di biliverdina con acido nitrico, si ha una colorazione azzurra, poi violetta, rossa e gialla, e finalmente si ottiene un prodotto nitrato, cristallizzabile nell'alcole, ed un acido che forma un solo argentico cristallizzabile anche puro.

Dall'orina degl'ittierici si è ricavata un'altra materia colorante verde (Scherer) solubile nell'etere, e da un calcolo speciale Staedeler estrasse una terza sostanza verde, poco solubile nell'etere, più solubile delle altre.

Bilipruina, $C^{16}H^{18}Az^2O^4$. — Questa materia colorante pare non differisca dalla biliverdina che per gli elementi di una molecola d'acqua. Esaurito i calcoli biliari con etere, acqua calda, cloroformio ed acido cloridrico allungato, si trattano col cloroformio bollente che scioglie la bilifuscina, e qualche poco di bilirubina; e ciò che rimane indietro cede all'alcole la materia colorante verde, che dicesi bilipruina. L'alcole viene evaporato, il residuo si tratta con etere e cloroformio, e ciò che non sciolgono i due solventi si riprende coll'alcole, e si evapora di nuovo.

La bilipruina si presenta in massa fragile, lucente, quasi nera, che dà polvere verdastra; non si scioglie nell'acqua, nell'etere, e nè anche nel cloroformio, ma forma una soluzione verde coll'alcole, che coll'ammoniaca diviene bruna (ciò che la distingue dalla biliverdina), ma cogli acidi ritorna verde (in questo la differenza dalla bilifuscina). Coll'acido nitrico presenta una serie di colorazioni nelle quali non comparisce l'azzurro. Scioglionsi nelle lisciive alcaline formando liquidi giallo-bruni, che gli acidi fanno divenire verdi.

Bilifuscina, $C^{16}H^{18}Az^2O^4$. — Trattati i calcoli biliari con cloroformio, ed evaporato a secco il liquido, dal residuo si toglie la bilifuscina col alcole; si evapora di nuovo, si riprende il residuo con etere e cloroformio, la sostanza che resta indisciolta si scioglie nell'alcole, coll'evaporazione del quale si ha la bilifuscina pura.

Si presenta sotto forma di polvere lucida, molto bruna, anzi quasi nera; è insolubile nell'acqua, nell'etere, nel cloroformio, ma solubile nell'alcole, negli alcali allungati, con quali produce liquidi bruni intensi, e dai quali è riprecipitata per mezzo dell'acido cloridrico. La sua soluzione alcalina si altera a contatto dell'aria, la soluzione ammoniacale dà luogo ad un precipitato bruno col cloruro di calcio.

Bilirubina — Trattando i calcoli biliari successivamente con etere, acqua, alcole, cloroformio, e cogli acidi allungati, rimane una materia nera indisciolta, che ha ricevuto il nome di *bilirubina*. Questa materia contiene i alcune prodotto di scomposizione che producono per l'azione dell'aria sopra le soluzioni delle materie coloranti o *pigmenti* biliari negli alcali.

Spettri di assorbimento delle materie coloranti biliari.

I liquidi diversamente colorati, che si ottengono trattando le materie coloranti della bile con acido nitrico fumante, hanno differente spettro d'assorbimento. La soluzione azzurra offre una larga fascia nera tra le linee C e D di Fraunhofer, che allungando il liquido si divide in due linee (α e β) separate da una linea brillante vicina a D. Tra le linee b e f si trova una terza fascia nera γ. Prolungando l'azione dell'acido nitrico α e β scomparisono, mentre γ vedesi più chiaramente, ma se si prolunga ancora in modo che il liquido divenga rosso, sparisce anche questa ultima.

M. Jaffe (1869), che si è occupato di queste ricerche spettroscopiche, ha cercato di studiare anco le materie coloranti della bile e dell'orina. Egli notò il pigmento azzurro trattando una soluzione alcoolica di biliverdina o una soluzione ammoniacale ad

alcolica di bilirubina con acido nitrico fumante, fino a che il liquido mostrava le linee nere α e β, e questo punto lo agitò con cloroformio ed acqua, decantò il cloroformio, feltrò ed evaporò, e ripresse il residuo più volte con cloroformio. Ottenne per tal modo una sostanza intensamente colorata di violetto, insolubile nell'acqua, che coll'etere, l'alcole ed il cloroformio, come anche cogli alcali e cogli acidi forma soluzioni violette più o meno intense ed azzurre. La soluzioni neutre od alcaline non offrono spettro di assorbimento, ma la minima quantità di acido fa comparire le tre fascie α, β e γ. Si scioglie nell'acido solforico concentrato, ed il liquido verde intenso coll'aggiunta dell'acqua lascia precipitare fiocchi verdi, rimanendo sempre colorito di violetto con riflessi bronzatri: col carbonato sodico dà un precipitato bruno. La soluzione solforica non è scolorita dal glucosio, ed in ciò si distingue dalla soluzione d'indaco.

Spingendo l'azione dell'acido nitrico fino a fare sparire le fascie α e β, ed operando nel modo sopra descritto, si ha il pigmento rispondente alla linea γ, che è bruno rossastro, solubile nell'alcole, nell'etere e nel cloroformio. Le sue soluzioni colorite di rosso rubino non cangiano nè aggiungendo un alcali, nè un acido, ma solamente il liquido acido possiede uno spettro di assorbimento.

Trattando la bile dell'uomo o del cane con acido cloridrico si ottiene un liquido rosso che presenta la medesima linea γ, ma gli alcali volgono al giallo la soluzione ed allora comparisce una nuova linea è tra F e G. Col cloroformio si toglie al liquido acido la materia rossa, che si scioglie nel cloroformio, nell'alcole e nell'acqua, dal quale ultimo solvente è però fatta precipitare coll'acetato di piombo o col cloruro di calcio.

L'orina contiene normalmente un *pigmento* simile a quello sopra descritto: di fatti, precipitato con acetato piombico, e, scomposto il precipitato con acido solforico od oxalico, si ha un liquido che presenta la linea di assorbimento γ, che si cangia in è aggiungendo della soda. Coll'orina dei febbricitanti si hanno, concentrandola alquanto, direttamente le stesse reazioni.

COLORAZIONE DEI METALLI PER APPLICAZIONE DI LIQUIDI (chim. tecn.). — In Bronzatura (vedi vol. III, pag. 353 e seg.) descrivemmo diverse maniere colle quali si conferisce una data patina ai metalli diversi, di modo che appaiano alla superficie di un colore che non sia il loro proprio, ma che imiti p.e. il verde dei bronzi antichi, o il bruno dei bronzi moderni, ciò giovando tanto alla gradevolezza dell'aspetto quanto alla loro più lunga conservazione, dacchè vi acquistano maggior resistenza all'arrugginimento.

Qui diremo più chiaramente delle maniere descritte da Bertiger per la colorazione dell'ottone e del rame, che ivi accennammo solo in iscorcio, non avendone in allora maggiore notizia dagli autori, indi descriveremo il modo di colorare e conservare il ferro e l'acciaio.

Colorimento in giallo od in verde alcuno dell'ottone, od in grigio azzurrognolo del rame. — Prendasi la lastra o il foglio di ottone da colorire, si pulisca perfettamente, si avvivi e si immerga in soluzione diluita di acetato neutro di rame, e che sia priva di acido libero, e ciò a temperatura ordinaria; si vedrà che l'ottone prende in breve un bellissimo colorimento giallo d'oro.

Se sopra l'ottone avvivato e ben netto si dà più volte una mano di soluzione diluitissima di cloruro di rame, si acquisterà un color grigio verdognolo alcuno, se poi, già avvivato e pulito, si scalda al punto che si possa tenere in mano senza scottarsi, e si bagni rapidamente, mentre è caldo, e con leggerezza ed uniformità con cloruro di antimonio, valendosi di uno stoppaccio di cotone cardato, e per una sola volta, se ne riceverà un bellissimo viola.

Per imbrunire il rame basterà, dopo ravvivato e pulito, che si copra con un liquido formato di una soluzione di solfuro di mercurio nel solfuro di sodio, a cui si aggiunge un poco di potassa caustica.

Colorimento in nero del ferro e dell'acciaio. — Thenard insegnò un mezzo efficace per vestire il ferro e l'acciaio di una pellicola nera, la quale, oltre al colore onde si copre, fa loro ottimo da preservativo, sicchè non abbiano da arrugginire in contatto dell'aria.

Si preparano a tale effetto quattro liquidi, secondo la composizione seguente:

Primo liquido. — Si fa una mescolanza di sublimato corrosivo e di sale ammoniaco.

Secondo liquido. — Si sciolgono insieme percloruro di ferro, solfato di rame, acido nitrico, acqua ed alcole.

Terzo liquido. — Si fa una terza mescolanza di sublimato corrosivo, di mercurio dolce, e protocloruro di mercurio, di acido nitrico, di acqua e di alcole.

Quarto liquido. — Si prepara una debole soluzione di solfuro di potassio. Si prende il pezzo da colorire, si sgrassa con debole lisciva di potassa o di soda caustica, si lava, indi vi si stendono sopra due strati del liquido primo con una spugna, il quale o è leggermente imbevuta. La seconda mano non sarà applicabile finchè la crosta dell'ossido formatasi per l'azione della prima bagnatura non sia ben secca, non sia stata bene spazzolata con grattabugia di filo di ferro, e forbita con panniolino, tenendo questo metodo per ogni strato che si dà.

Si seguita con più applicazioni del liquido secondo, e poscia con una mano del liquido terzo, di cui la

spugna sarà imbevuta a mezzità, dopo di che, passati dieci minuti, si tufferà il pezzo in acqua bollente e quasi, e vi si lascerà da cinque a dieci minuti, cosicchè si volume. Estratto dall'acqua, si sciugherà, si replicherà qualche passata col liquido tiepido, poscia vi si stenderà una buona bagnatura del liquido quarto, e si immergerà di nuovo nell'acqua calda. Tolto pertanto dalla acqua, si sciugherà, vi si daranno più mani del liquido tiepido con stoppaccio di cotone cardato, usando il liquido sempre più debole, si spalmerà con olio di oliva e si sciugherà. Si dovrà rituffare nell'acqua a 60°, si sciugherà e fregherà con panno lino, indi con un poco di olio.

Quando il pezzo sia stato ben polito da prima e nelle successive operazioni, apparirà di un bel nero splendente e di tale adesione, da non staccarsi nel pegarlo, torcerlo, ecc.

L'acciaio fuso riceve anche meglio il colore che non il ferro e l'acciaio cementato, la ghisa, per lo contrario, non apparisce bene annerita, perchè rimane deformemente, per la sua composizione, e rimane con superficie variata.

COLORI DI PITTURE MEDIEVALI (*chim. anal.*). — Essendosi scoperta, qualche anno fa, una pittura murale, sotto intonaco posteriore e che fu tolta accuratamente, in una chiesa antica in Francia, Dessus e Perrot ebbero incarico dal ministro dei lavori pubblici di esaminare come fosse stata eseguita e con quali materie colorenti, e perchè tali ricerche paiono di un certo interesse, perciò crediamo opportuno di riferirle in compendio.

La parte di muro (una finta finestra) su cui era stato disposto, aveva ricevuto nella parete uno strato o spalmatura di un misto di grasso e resina, che aveva penetrato fino a certa profondità, e su detta spalmatura era stato applicato un fondo di foglia d'oro, ma non immediatamente dacchè si adoperò, come d'intermedio, un composto di colore rosso arancione, il quale risultò composto, molto verosimilmente, di cerotto dispagna o di mono. E di fatto, avendone sottoposto a indagine qualche pezzetto dello strato più grosso, fu trovato che polverizzandolo spandeva un odore di rancido come quello del cerotto dispagna, annerivo nello scaldarlo, trattato coll'acido cloridrico e l'alcole formava cloruro di piombo e gli acidi margarico ed oleico. Per 100 p. si ebbero:

Protossido di piombo	81
Corpi grassi	19
	100

La pittura era opera del secolo XIII, e rappresentava l'*Annunciazione della Vergine*. I colori principali si numerarono il bianco, due qualità di azzurro, del verde, del viola, un rosso vivo, un rosso, del bruno e del giallo.

Bianco — Il bianco era a base di piombo. Sciogliendosi completamente nell'acido acetico, come che non lasciasse nè il solfato nè il cloruro, ond'è probabile che fosse una specie di biacca, punto o poco diversa da quella che si fabbrica nei nostri tempi.

Azzurro. — Uno degli azzurri quello usato per i panni, esposto al calore rovente, mutò al verde, e si mostrò notabile, anche dopo la calcinazione, negli acidi nitrico e cloridrico. Evaporatane la soluzione acida rimase un residuo bianco, il quale, trattato con solfidrato di ammoniaca diede solfuro di ferro e fosfato ammonico-solubile e saggiato con prussiato giallo di potassa, produsse immediatamente la reazione del sal di ferro. È manifesto adunque che tale azzurro constava di fosfato di ferro, e probabilmente di fosfato di ferro naturale.

L'altro azzurro aveva aspetto diverso dal primo. Fatto digerire con acido acetico cristallizzabile, gli cedette una materia resinosa, restando indisciolte lamnette di un tono purissimo, che per calcinazione si scolorirono diventando bianche. Esplorate cogli alcali, non vi si disciolsero; coll'acido cloridrico si sciolsero in breve svolgendo traccie d'idrogeno solforato. Non rimane dubbio alcuno che il secondo azzurro non fosse oltremare.

Rosso vivo — Il rosso vivo era di cinabro, ed è comprova, quando si distillò colla calce, fornì del mercurio metallico.

Bruno e giallo — Rimasero formati di ocre, cioè di terra argillosa colorata dall'idrato di ferro e da quello di manganese.

Verde. — Erano mescolanze di ocre gialle col fosfato di ferro.

Rosso — A prima vista parve una lacca di robbia, ma non vi si scoprono nè alizarina, nè altra materia rossa o rossa la quale partecipasse della natura delle diverse materie colorenti estratte dalla robbia.

Trattato cogli alcali si alterò appena, negli acidi si sciolse immediatamente, ed il liquido conteneva calce e traccie di acido fosforico. Osservato col microscopio, dopo avergli tolto l'impasto resinoso con dissolventi opportuni si mostrò in forma di lamnette spezzate, distinguibili nelle apparenze da un precipitato amorfo e da una polvere cristallina. Essendo nato il sospetto che tale colore fosse composto con certe conchiglie (*tellina fragilis* ridotte in polvere finissima che si raccolgono in copia sulle spiagge delle Bocche) si fece la prova di prendere di quelle conchiglie e macinarle sottilmente, e se n'ebbe veramente una polvere rossa somigliantissima a quella della pittura, e che si comportò in modo uguale quando fu esplorata coi reagenti chimici.

Viola. — La materia che formava il viola, per

l'azione degli alcali e degli acidi cangi come la materia rosa; quindi la congettura che derivasse ritenendo dalla polverizzazione di altre conchiglie. Osservata col microscopio apparve in frammenti lucidissimi e quindi con aspetto diverso dalla polvere del rosso. Nondimeno rimanendosi trovare nella misurazione fattane cogli acidi e dalla calce che dal modo finalmente rimane per sempre la grande probabilità che fosse tratta da conchiglie.

Abbiamo una conchiglia che ha macchie violacee all'esterno ed è la murex *Brandaris*. Premuto di sotto, staccatone la parte colorata di viola, applicatile degli acidi e degli alcali, polverizzatile, diedero quelle medesime reazioni e mostrarono le apparenze della materia violacea della pittura.

Dunque i Persiani avendo voluto imitare un concetto dalla maniera usata dall'artista nel condurre il suo dipinto si convinsero che non dovesse operare col pennello ma soltanto per *sgrassamento*, così che, applicato il bado d'oro sulla qualmatura rimanesse, si desse sopra una mano di olio essenziale, ed allorquando, che seguitò la debita consistenza, si spargesse sopra i colori in polvere secca, e mangiandosi di questo e là per le carte vellutate e nella decorazione di carta marmorea. La polvere incontrando una superficie appiccaticcia, le si rendevano aderenti, e vi si fissavano con grande sottigliezza per l'essudare ed il secca ulteriore della qualmatura oleosa.

Sopra i colori appunto come si dice, l'artista finì per apporre una mano o velamento di cera da cui i colori ricevettero lustro e chiarezza maggiore, e resistenza all'umidità ed agli agenti atmosferici.

COLORI (CLASSIFICAZIONE DEI) (*Chim. e Ar. mer.*) — Da molto tempo si dovette sentire la necessità di avere un modo di classificare i colori, di poter riportar a qualche tipo più o meno noto quei tanti che si osservano nei tre regni della natura, i mutamenti che subiscono secondo le età e l'influenza delle stagioni e per l'opera dell'uomo. Quante volte il naturalista nei suoi viaggi, l'agronomo nelle sue terre, il fisico ed il chimico nei loro gabinetti, l'artista nel suo studio, il commerciante ed il manifattore nei loro fondachi ed opifici si trovarono nel caso di dover definire un colore, una tinta, una sfumatura, ma quante volte abbiam ad accorgersi che il tipo, con cui volevano farne paragone, non rispondeva al bisogno, sia perchè non rappresentava veramente il colore, o perchè, quando pure si fosse trovato, non si era più sicuri della sua stabilità, quasi tutte le produzioni naturali ed artificiali essendo variabili sotto diverse influenze di terreno, di clima, di educazione, ecc. Per es. nominiamo il rosso di cilegio, di papavero, di rosa, di garofano, di cinabro, di fuoco, di mattone, ecc., il giallo di cheruzzo, di giunchiglia, di rannuncolo, di colzadola, di paglia, di limone, di zolfo, di arsenico, di ocra, di terra, ecc., l'azzurro di oltremare, quello detto di cielo, il lapislazzuli, le ceffiro, la turchina, ecc., così nascere dal verde di foglia e d'erba nascente dal verde di acqua marina, di pappagallo, di smeraldo, di cromo e di rame, il verde lucre, il verde cinese, così dicesi del violetto d'ametista, del lionato, dell'isabella, Maria Luigia, Eugenia, tinta di morte, Sufferino, malva, Mazzinoff, lilà, ed altri nomi che la fantasia, l'amor proprio e la servilità delle persone danno ai diversi colori.

A voler dare un idea, dir più o meno indirettamente diverse tentativi fatti per classificare i colori, bisognerebbe spendere molta pagina; citeremo solo qui per memoria i nomi di Mayer, Lambert, Lichtenberg, Scheffler, Moses Harris, Phoenomenhandl, Schultz, Gerbe, Hondertpfund, Runge, Van Field, Overpoom, Wilkinson, Chevreul, Helmholtz, Maxwell, Brücke ed altri. Per noi i migliori sistemi sono quelli che si fondano su tipi invariabili, ed a cui si qualsiasi tempo e tempo si possa ricorrere per riconoscere l'opera dell'autore, supposto che non rimanessero più che le indicazioni, dove perciò esistono tale da permettersi di raffrontare i colori dovuti ad esprimerli con una formola breve e sicura.

Partendo da questi principii dobbiamo escludere come tipo la maggior parte dei colori delle piante e degli animali, i quali, oltre di essere variabili, generalmente non sono puri colori semplici o monocromatici, ma composti di due o più colori, oltre a che non sono sempre di facile trovamento dappertutto. Questo lo stesso può dirsi dei colori artificiali, fatta pochissime eccezioni. I colori preparati per la pittura sono policromatici, così risultano dai miscugli di tanti colori semplici, perchè si notare che non vedonsi, quello che gli fa dare la denominazione che esso porta, non è che il dominante del miscuglio medesimo, così l'oltremare che generalmente si considera come un azzurro schietto, contiene del rosso e minor parte del giallo, nel cinabro nel rosso predominante vi ha il giallo, questo ultimo colore dovuto quasi esclusivamente nel cromato neutro di piombo, tuttochè non sia o intervi il rosso. Così dicasi del verde smeraldo, del verde di Schweinfurth, in cui vi ha un eccedenza di giallo nell'azzurro, e così ancora di molti violetti e rancioni ottenuti da composti metallici. Nei colori derivati dai catrame, così nei colori detti di anilina, solfone, acido lanico, ecc., si troverebbero alcuni colori semplici, e gran parte di essi può hanno il pregio della purezza, ma per contro tutti o quasi tutti sono più o meno fugaci, il che non è possibile di conservarli a lungo senza che mutino di tinta e scemino (1).

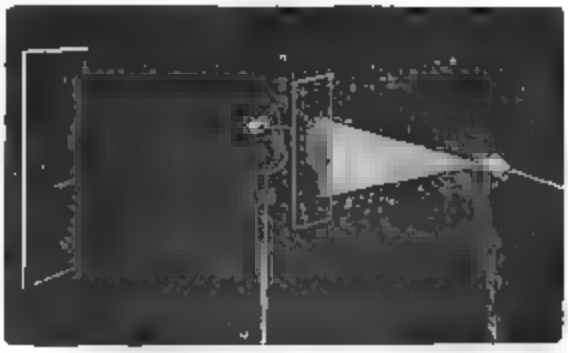
(1) Tra i più stabili alla luce solare conviene di notare l'ambra al carmino, e soprattutto il rosso di antra-

Per avere dei tipi immutabili e quasi si può dire ovunque eguali, bisogna ricorrere ai colori dello spettro solare, a quelli dell'iride, che si possono riprodurre più o meno intensi dappertutto ove si può avere della luce diretta, un prisma di cristallo od altro corpo capace di rifrangere il settemplice raggio del sole.

Prima di esporre come, mediante i colori dello spettro solare, siasi potuto comporre un sistema di classificazione dei colori, ci giova ricordare alcuni principii di ottica.

È noto come un raggio di luce passando da uno ad un altro mezzo, a cagion d'esempio, dall'aria nell'acqua o nel vetro, si piega o si rifrange per modo da formare generalmente colla perpendicolare alla superficie che divide i due mezzi di natura diversa, un angolo minore o maggiore di quello che formava prima. Questo fatto ci spiega il perchè, immergendo obliquamente parte di un bastone nell'acqua, ci pare piegarsi in alto, e ciò perchè i raggi della parte immersa del bastone nell'escire dall'acqua nell'aria si piegano allontanandosi dalla verticale. Un fenomeno somigliante succede quando un raggio di luce, invece dell'acqua, attraversa una lastra di vetro a faccie parallele; l'immagine dell'oggetto che si trova al di là della lastra si sposterà d'alquanto a norma della grossezza e della natura del vetro, ma noi la vediamo colla sua forma e colore. La cosa è ben diversa quando ad una lastra di vetro a faccie parallele si sostituisce un prisma triangolare le cui faccie sono oblique, in tal caso la immagine è svista di molto e, quel che è più, il raggio di luce passando pel prisma cambia non solo di direzione, ma ci pare diverso e nella forma e nel colore. Allorquando si lascia arrivare un fascio di luce da una stretta apertura in una camera oscura, e sul suo passaggio s'interpone un prisma di cristallo (*flint glass*), in modo che cada su di una delle faccie di questo e si riceva il fascio di luce emergente su di un piano opaco, o diaframma o schermaglio posto a conveniente distanza, esso vi si dipingerà assai allungato nella direzione verticale, e decomposto nei colori dell'arcobaleno. Fra le diverse tinte che si osservano in questo *spettro solare*, se ne distinguono sette principali, che sono dall'alto al basso, cioè dal più rifratto, il violetto, poi l'indaco, l'azzurro, il verde, il giallo, l'arancio ed il rosso (fig. 129).

Figura 129.



La diversa rifrangibilità è la causa immediata della separazione delle diverse luci colorate, che insieme costituiscono la luce bianca del sole: il violetto è il più rifrangibile, cioè il più deviato nell'entrata e nell'uscita dal prisma; il rosso è quello che lo è meno.

Le diverse luci colorate vennero dette semplici, perchè facendole passare ciascuna attraverso un prisma (come si è fatto prima per la luce bianca), il colore che si distingue più non si muta per rifrazione (vedi fig. 130). Si distingue ancora una luce colorata semplice o monocromatica, perchè non risulta dalla sovrapposizione di due o più luci colorate ed anche per la durata delle vibrazioni (1). Col mezzo del prisma che ci ha servito ad analizzare la luce potremo eziandio scernere i

Figura 130

cene. Nei più fugaci trovasi la fucsina (soli di versi di rosanilina) e l'azzurro di chinoleina, quest'ultimo in meno di un ora d'esposizione al sole svanisce totalmente.

(1) Ammettendo colla maggior parte dei fisici che la luce risulta dal rapidissimo movimento vibratorio delle molecole di un corpo imponderabile, l'*etere*, diremo che

diversi colori che distinguono i corpi, perciò non avremo che a guardarli attraverso un prisma o ad una fessura rettangolare, tagliata in un asse di legno o semplicemente in un foglio di carta annerita, di 1 mill. di larghezza e 3 mill. di lunghezza, per conoscere le tinte elementari onde risulta il colore naturale; così, guardando il carmino di cocciniglia in polvere, non si vedrà che il rosso, mentre nel giallo si vedranno insieme colle diverse luci dello spettro predominare il rosso ed il giallo. Per vedere quest'ultimo non commisto con altri colori, cioè il giallo puro monocromatico col prisma, bisogna guardare, a cagion d'esempio, la fiamma gialla che produce la bambagia imbevuta d'alcole e sal marina (1). Quanto al rosso si può avere facendo passare la luce solare attraverso ad un vetro colorato in rosso dall'ossidulo di rame.

Questo metodo già ci permette di vedere quali sono i colori predominanti nei diversi corpi, e sapere di quali colori elementari si compongano. Così, un miscuglio di due polveri, l'una gialla, l'altra azzurra, che produce in noi la sensazione del verde, guardata attraverso il prisma, lascierà scorgere due colori dominanti, cioè l'azzurro ed il giallo, e similmente guardando il verde delle foglie si vedranno queste due specie di luci, cosicchè ne si arguisce che i due componenti siano questi due colori medesimi.

Che il verde si possa costituire di giallo e di azzurro, si può dimostrare facendo passare insieme raggi di questi colori col mezzo di una lente biconvessa, la luce risultante sarà verde.

Un altro mezzo per distinguere i colori dei diversi corpi è quello di paragonarli direttamente a quelli dello spettro, avvicinandoli alle diverse tinte che lo compongono. La qual cosa sarebbe difficile quando non si trovasse modo di limitare ad alcuni punti che possono servire come termini di paragone.

I colori che risultano dalla scomposizione della luce solare per mezzo di un semplice prisma sono, è vero, in numero di sette, ma questi sovrapponendosi passano dall'uno all'altro per gradazione insensibile (2). Le divisioni artificiali che si potevano fare essendo arbitrarie e soggette ad errori, dipendenti sia dalla larghezza dell'apertura per cui passa il raggio di luce solare, dal potere disperdente del prisma, o dall'apprezzamento di ciascun individuo, bisognava trovare un modo di avere uno spettro costante di

---

la deviazione di ciascun colore della luce operata dal prisma è altrettanto più prolungata quanto la durata della vibrazione è minore. Secondo Fresnel, il numero delle vibrazioni che si succedono in un minuto secondo dalle diverse luci che costituiscono la luce solare sarebbero le seguenti

Colori dello spettro solare.	*Num. delle vibrazioni in un secondo sopra un bolone.*
Violetto	735
Indaco	691
Azzurro	653
Verde	607
Giallo	563
Rancato	532
Rosso	500

Come si vede, la velocità maggiore o minore delle vibrazioni produce in noi la sensazione dei diversi colori in modo analogo a quello per cui, a seconda delle vibrazioni dell'aria, si percepiscono i suoni. Nel nostro articolo sul BIANCO (vedi vol. 3°, pag. 150) abbiamo pure accennato ad un altra opinione intorno al modo di spiegare la colorazione dei corpi, dicendo che, allorquando questi non producono in noi la sensazione di nessun colore, sono bianchi o neri. *Bianchi* si possono dire quando riflettono tutti i colori dello spettro, *neri* se, per lo contrario, li assorbono totalmente, egualmente. Ci appariscono bigi più o meno luminosi se assorbono solo una parte di luce bianca, riflettendo l'altra senza scomporla.

Partendo da questa teoria, i corpi ci appaiono tutti dell'uno o dell'altro colore, secondo il colore stesso del raggio di luce scomposta che sarà riflesso: ci apparirà rosso, a cagion d'esempio, se tutti gli altri colori sono assorbiti. Tranne il rosso, e così si dica pel giallo, per l'azzurro e loro combinazioni. A seconda di questo modo di vedere, i varii colori delle piante, degli animali, delle pietre, stoffe ed altri lavori artistici dipenderebbero da che riflettano l'uno piuttosto che l'altro raggio colorato. L'acqua, l'aria, che vedute in grande massa ci appaiono l'una azzurra, l'altra verdognola, devono questi colori alla proprietà di riflettere il colore azzurro od il verde, così dicasi di certi corpi trasparenti e colorati: essi si presentano colorati, per esempio, di verde, come il cloro, o di violetto, come i vapori d'iodio, perchè lasciano passare di preferenza questi colori, assorbendo gli altri. (Arnaudon).

(1) Tutti conoscono la curiosa sperienza col bene descritta dal Brewster, che consiste nello illuminare esclusivamente con una luce gialla[monocromatica (esempio quella prodotta con alcole e sal marina) una sala guarnita di mobili, tappezzeria e pitture di colori vivaci, ed in cui vi sia un certo numero di convitati. Questi, sorpresi, non si riconosceranno più tra di loro, una lividezza cadaverica sostituirà il bell'incarnato del volto delle più belle signore, i fiori, gli abiti, le decorazioni, le pitture sembreranno d'un sol colore, cioè il giallo, più o meno intenso, e volgente tinte più all'olivastro quanto meno i corpi rifletteranno la luce. (Arnaudon).

(2) Altrove (vedi BIANCO, vol. 3°, pag. 151) abbiamo detto come per alcuni fisici la luce solare sarebbe costituita di soli tre colori semplici, il rosso, il giallo e l'azzurro. (A.)

colori pari in modo invariabile, indipendente dall'osservatore.

Per ottenere lo scopo fa d'uopo prima evitare la sovrapposizione delle luci colorate, il che si ottiene diminuendo la larghezza dell'apertura per cui deve passare la luce solare nella camera oscura, o, meglio, disponendo una lente acromatica L (fig. 131) in seguito al prisma P, ad una distanza dalla fenditura *f*

Figura 131

che sia almeno uguale al doppio della distanza focale, si ottiene così al fuoco coniugato un'immagine nitida *s*, la cui larghezza sarà tanto più ristretta quanto la lente sarà più lontana dall'apertura: onde deriva che, mediante un'apertura relativamente assai larga, 0m,001, si ottiene un'immagine spettrale in cui i colori sono quasi puri, invece di essere sovrapposti.

Un mezzo adoperato per dilatare lo spettro, e impedire così la sovrapposizione dei varii colori, è quello di adoperare un prisma cavo di vetro ripieno di solfuro di carbonio, corpo che, come si sa, è dotato di un gran potere rifrangente (vedi CARBONIO (SOLFURO DI)) (1).

Operando coi modi che abbiamo indicati, i colori dello spettro non si presentano più continui, ma si mostrano parallelamente all'apertura delle linee oscure, note col nome di righe di Fraunhofer, dal nome dello scopritore. L'oscurità che interrompe in diversi punti la continuità dello spettro solare pare dovuta alla mancanza di alcuni colori nella luce del sole. Siffatte linee oscure, tuttochè a distanze ineguali, occupano sempre per lo spettro solare una posizione costante, e quindi possono servire di limite per denotare in modo invariabile le principali luci colorate, che poi si possono prendere per termine di paragone per classificare i colori dei corpi naturali ed artificiali (2).

Seguendo le norme del Fraunhofer, designeremo colle lettere A, B, C, D, F, G e H e con lettere minuscole a, b, c, ecc. quelle che si vedono meno distinte, e però si dicono di second'ordine. Alle diverse parti dello spettro comprese tra le principali righe oscure si applica il nome di un colore; così cominciando da destra a sinistra (vedi Tavola rappresentante lo spettro solare), dopo il *porpora* o *rosso-violetto* compreso tra A e B abbiamo il rosso che da B si estende fino alla riga oscura c: in questo spazio si trovano le diverse tinte di rosso, da quelle che più si avvicina al rosso del carmino al rosso del cinabro, da C in D si passa più decisamente all'arancione nel giallo d'oro, da D in E seguono il giallo puro, cioè quello che somiglia al cromato di piombo o giallo cromo, poi le diverse tinte di giallo-verde, che si terminano con verde arsenicale o verde di Scheele, da E in b abbiamo il verde schietto, da b a F il verde-azzurro, l'azzurro così detto cianico od azzurro di Prussia, poi l'azzurro: quest'ultimo si trova tangente a destra della stessa linea F, dopo F procedendo fino a G, si hanno le diverse tinte azzurro-violacee, distinte coi nomi di azzurro d'indaco, oltremare, fino al violetto che si protende al di là di G in H.

Volendo paragonare qualche colore a quelli dello spettro, conviene isolare l'una dopo l'altra le luci colorate a cui pare più si assomigli: per questa esperienza si può procedere nel modo che ha servito al Chevreul per fissare i tipi del suo sistema di clas-

(1) Si può dilatare lo spettro col mezzo di alcuni prismi microscopici, i quali accrescono ciascuno la separazione delle immagini, e quindi il numero delle righe sottili, in quel modo che aumentando l'ingrandimento dei telescopi si separano le stelle doppie. Lo spettroscopio di Kirchhoff è fondato su questo principio. Egli è col mezzo di questo strumento che il suo inventore giunse a scoprire la causa delle righe di Fraunhofer. (Arnaudon).

(2) Quindici anni prima di Fraunhofer, il dotto inglese Wollaston aveva già scorto alcune righe nello spettro solare, guardandolo direttamente ad occhio nudo, esso però non seppe trarre conseguenza dalla scoperta importante che gli si era palesata.

Fraunhofer, fabbricante di strumenti ottici a Monaco, a cui si deve l'invenzione di un eliometro, di un micrometro e di parecchie macchine per la lavorazione dei vetri, continuando gli studi iniziati da Hall e Dollond sull'acromatismo, e costruendo il suo microscopio acromatico, ebbe occasione di intraprendere nuove ricerche sullo spettro solare, che esaminò con una lente, la quale gli permise di contare oltre a settecento righe oscure, distribuite inegualmente nelle diverse parti dello spettro, ma occupanti sempre lo stesso posto nella successione dei diversi colori. Tali righe appariscono costanti in tutte le luci che provengono dal sole, sia direttamente da questo astro, ovvero dai pianeti, o dalle nubi che ne sono illuminate. La luce delle altre stelle e quella dei diversi metalli ed altri corpi incandescenti, la luce elettrica, ecc. presentano spettri diversi con righe variamente disposte ed illuminate, ma costanti per ogni sorgente luminosa. (Arnaudon).

sificazione, di cui diremo in seguito. Quando un raggio di luce è riflesso dallo specchio di un eliostato e diretto su di un prisma di solfuro di carbonio, che dà uno spettro dilatato, si hanno le diverse luci, e ciascuna delle luci colorate è esaminata partitamente, facendola cadere successivamente su di un diaframma a scharmaglie sottilissime, presso il quale si colloca il colore da paragonare. Questo può essere illuminato colla luce diffusa (1) e, dopo stabilita la somiglianza fra il colore paragonato e quello dello spettro che più gli si avvicina, si definisce più esattamente quest'ultimo riportandolo alle righe del Fraunhofer. Supponiamo che siasi operato su di varii fiori per conoscere quelli che più si assomigliano al rosso ed al giallo dello spettro. Facendo l'esperienza indicata, si troverà che il fiore del melagrano corrisponde quasi precisamente al rosso, mentre al giallo molto si approssima il fiore di giunchiglia.

Stabilita così i tipi dei colori principali, possiamo servirceno per costituire un sistema di classificazione dei colori, ordinandone un certo numero in modo costante, in rettangolo, in piramide, in triangolo, circolo, ed in infiniti, a norma di quanto già fecero parecchi autori.

Ci contenteremo di dare qui come saggio un sistema che ci pare semplice ed utile nella pratica.

S'inscrivono in un circolo (vedi la Tavola del circolo cromatico) due triangoli equilateri, e nei tre vertici dell'uno si dispongono i tre colori primitivi, il rosso, il giallo e l'azzurro, poi nei tre vertici dell'altro si collocano i tre colori binarii neutri, per modo che il verde sia opposto al rosso, il ranciato all'azzurro ed il violetto al giallo. Fra l'uno e l'altro di questi sei colori se ne possono mettere sei altri, i quali prenderanno la loro denominazione dai sei primi, coll'aggiunta del nome del colore che si trova predominante, quindi si avranno il giallo verde, il verde-azzurro, l'azzurro-violetto, il violetto-rosso, il rosso-ranciato ed il ranciato-rosso. In altri termini, questi sei colori potranno designarsi dai tre colori binarii neutri (verde, ranciato, violetto), coll'aggiunta del nome di quello fra i tre colori semplici (azzurro, rosso, giallo) che si trova in eccesso, ed a cui nel circolo si troveranno più vicini, quindi si avranno il violetto-azzurro, il violetto-rosso, il ranciato-giallo ed il ranciato-rosso, il verde-giallo ed il verde-azzurro.

Fra i dodici colori sommacennati se ne possono frapporre diversi che parteciperanno più o meno dei colori a cui si troveranno più vicini o lontani, così dopo il violetto-rosso si potrà comprendere un primo, un secondo, un terzo violetto-rosso fino al rosso, e ripetendo la stessa cosa per ognuno dei dodici colori, si avrà un circolo cromatico a cui poter riferire un più gran numero di colori. Chevreul nella costruzione del suo circolo vi comprese 72 colori, che disposti in giro su di una tavola rotonda in modo che i tre colori semplici e primitivi si trovassero equidistanti, e fra questi vi intercalò 69 colori binarii e tinta, cioè 23 tra il giallo e l'azzurro, 23 tra l'azzurro ed il rosso, e 23 tra il rosso ed il giallo. Ciascuno dei 72 colori tipici può essere maggiormente degradato col bianco, che gli fa perdere della sua intensità, la quale potrà accrescere coll'aggiunta di una maggior quantità di colore, fino al punto da esserne saturato. I diversi colori possono inoltre essere incupiti ed imbruniti mediante addizioni crescenti di nero.

Per precisare il linguaggio, chiameremo toni le degradazioni equidistanti di uno stesso colore, a cominciare dal tono più saturo, più carico, più intenso, fino al tono più leggero, al meno saturo, che quasi si perde col bianco. L'insieme delle degradazioni o toni di uno stesso colore costituisce la gamma o scala, che può essere di 10, 15, 20 o di un numero più o meno grande di toni. Chiameremo mezzi-toni le addizioni successive di nero o di bigio normale ai colori di varia tinta. Così, se ad una stessa quantità di uno dei colori tipici che abbiamo indicati si mescolano separatamente $^1/_{100}$, $^1/_{50}$, $^3/_{100}$, $^1/_{10}$, $^3/_{10}$ fino a $^9/_{10}$ di nero, si avranno gl'incupimenti di quel dato colore. Supponiamo di operare sull'azzurro al 10° tono della gamma cromatica, si avranno per esso tono nove incupimenti, cioè

1° tono	9 di azzurro	e	1 di nero
2° —	8 di azzurro	e	2 di nero
3° —	7 di azzurro	e	3 di nero
4° —	6 di azzurro	e	4 di nero
5° —	5 di azzurro	e	5 di nero
6° —	4 di azzurro	e	6 di nero
7° —	3 di azzurro	e	7 di nero
8° —	2 di azzurro	e	8 di nero
9° —	1 di azzurro	e	9 di nero

Possiamo ripetere la stessa cosa per ognuno dei 72 colori tipici, di guisa che si avrebbe per ciascuno mescolato da 1 fino a $^9/_{10}$ di nero. Questi diversi incupimenti si possono disporre, come i 72 colori puri, in altrettanti circoli, per modo che si verrebbe ad avere 9 circoli di colori incupiti, oltre a quello

(1) È quella mezza luce che si ha generalmente nelle abitazioni non rischiarate direttamente dalla luce del sole, nè da corpi che la riflettono regolarmente come gli specchi. La luce diffusa risulta dalla riflessione irregolare dei raggi luminosi per mezzo di superficie irregolari, che li trasmandano ad un tempo in ogni verso, così i muri degli edificii, il terreno, le nubi diffondono la luce solare. (A.)

delle tinte pure (1), cioè si avranno in tutto 72×10=120 colori.

Col mezzo di questi dieci circoli e colle 72 gamme di 20 toni per ciascuna è già possibile di definire la maggior parte dei colori che si trovano in natura o sono prodotti dall'arte; così, a cagion d'esempio, volendo trovare il colore della radice di robbia o di quella del crespino, si comincierà per cercare il genere di colore o tinta della radice nel circolo dei 72 colori puri, poi il tono od intensità nella gamma o scala di quel colore medesimo, ed infine il suo grado d'incupimento in uno dei nove circoli dei colori incupiti; così operando, abbiamo trovato che il giallo della radice di *berberis vulgaris* o crespino di fresco tagliata, è il ranciato giallo incupito con $^1/_{10}$ di nero, che si può esprimere colla formola $rg\ ^1/_{10}$.

Il sistema di classificazione dei colori che abbiamo esposto, è la semplificazione di quello del Chevreul, e che l'illustre nostro maestro descrisse nella sua classica opera sul contrasto dei colori, col nome di *Costruzione cromatico-emisferica*. Noi crediamo utile di riprodurre qui il sunto stesso che l'autore ne diede nella *Revue scientifique et industrielle*, pubblicata dal dott. Quesneville nel 1847.

« Da un centro *c* si descrivono due circonferenze *gg'* (vedi la Tavola della costruzione cromatico emisferica di Chevreul) e si divide ciascuna di esse col mezzo di tre raggi *ca*, *cb*, *cd* in tre archi di 120°

« Si divide la porzione di ciascun raggio compreso tra le due circonferenze *gg'* in 20 parti, che rappresentano altrettanti toni di colori rosso, giallo e azzurro.

« In cadauna delle gamme di questi tre colori vi ha un tono, che presenta allo stato di purezza il colore della gamma a cui si riferisce, e però si può chiamare *tono normale della gamma*. Se noi rappresentiamo un unità di superficie coperta interamente dalla materia che ci riflette il colore normale, e se supponiamo che tale materia colorata sia su questa superficie in una quantità eguale a 1, noi rappresenteremo i toni superiori al tono normale coll'unità di superficie coperta dal colore normale, e più delle quantità crescenti di nero col numero dei toni; e rappresenteremo i toni inferiori coll'unità di superficie d'una frazione della quantità di 1 costituente il tono normale, mescolato di bianco, e tanto più grande quanto il tono ha un numero meno elevato (2).

Se dividiamo ogni arco di 120° in due di 60°, facendo poi passare dei raggi per questo punto, e dividendo come i raggi precedenti, cominciando da *g*, in venti parti, rappresenteremo venti toni di gamme del ranciato, del verde e del violetto. È bene notare fin d'ora che i colori che si trovano all'estremità di ogni diametro sono reciprocamente complementari.

« Si capisce facilmente che si potrà dividere ciascun arco di 60° in archi di 30°, ed avere dei raggi sui quali rappresenteremo venti toni di gamme, che potremo denominare rosso-ranciato, ranciato-giallo, giallo-verde, verde-azzurro, azzurro-violetto, violetto-rosso.

« Dividendo ogni arco in cinque, a cagion d'esempio, e tirando cinque raggi, che divideremo in venti parti ciascuno, partendo dalla circonferenza *g*, avremo sessanta nuove gamme.

« Partendo dal rosso, ecco come le designeremo.

a) *Rosso.*	*c*) *Ranciato.*	*e*) *Giallo.*
1. Rosso.	1. Ranciato.	1. Giallo.
2. Rosso.	2. Ranciato.	2. Giallo.
3. Rosso.	3. Ranciato.	3. Giallo.
4. Rosso.	4. Ranciato.	4. Giallo.
5. Rosso.	5. Ranciato.	5. Giallo.
b) *Rosso-ranciato.*	*d*) *Ranciato-giallo.*	*f*) *Giallo-verde.*
1. Rosso-ranciato.	1. Ranciato-giallo	1. Giallo-verde.
2. Rosso-ranciato.	2. Ranciato-giallo.	2. Giallo-verde.
3. Rosso-ranciato.	3. Ranciato-giallo.	3. Giallo-verde.
4. Rosso-ranciato.	4. Ranciato-giallo.	4. Giallo-verde.
5. Rosso-ranciato.	5. Ranciato-giallo.	5. Giallo-verde

(1) È chiaro che il numero degli incupimenti, e per conseguenza quello dei circoli, potrebbe essere maggiore o minore di dieci

(2) È noto come i diversi colori non sono egualmente brillanti o luminosi: il giallo, a cagion d'esempio, è assai più luminoso del rosso, e questo dell'azzurro e del violetto, e però, se il tono 15 della gamma rossa è il tono normale, il tono della gamma gialla avrà un numero inferiore, mentre il tono della gamma azzurra avrà un numero superiore.

g) *Verde.*	i) *Azzurro.*	l) *Violetto.*
1. Verde.	1. Azzurro.	1. Violetto.
2. Verde.	2. Azzurro.	2. Violetto.
3. Verde.	3. Azzurro.	3. Violetto.
4. Verde.	4. Azzurro.	4. Violetto.
5. Verde.	5. Azzurro.	5. Violetto.
h) *Verde-azzurro.*	k) *Azzurro-violetto.*	m) *Violetto-rosso.*
1. Verde-azzurro.	1. Azzurro-violetto.	1. Violetto-rosso.
2. Verde-azzurro.	2. Azzurro-violetto.	2. Violetto-rosso.
3. Verde-azzurro.	3. Azzurro-violetto.	3. Violetto-rosso.
4. Verde-azzurro.	4. Azzurro-violetto.	4. Violetto-rosso.
5. Verde-azzurro.	5. Azzurro-violetto.	5. Violetto-rosso.

« Ora rappresentiamo la digradazione di ciascuno dei colori della gamma della tavola circolare con quantità di nero, progressivamente crescenti fino al nero puro.

« A tal fine immaginiamo un quadrante (vedi la Tavola citata) di un raggio eguale a quello del circolo, e disposto in modo da poter girare su di un asse perpendicolare al centro del circolo. Dividiamo il detto quadrante 1° con archi concentrici *yy'* che coincidano con la circonferenza del circolo portante le stesse lettere; 2° con dieci raggi 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

« Prendiamo su ciascuno di questi raggi venti parti rappresentanti venti toni, corrispondenti ciascuno ad uno dei venti toni della gamma rappresentata sul circolo.

« Supponiamo che il decimo raggio comprenda le digradazioni del nero normale, il quale nella nostra supposizione inviluppa l'emisfero descritto dal movimento del quadrante sul suo asse. Questo nero, mescolato a quantità crescenti e decrescenti di bianco, dà i venti toni del bigio normale, il quale termina coll'estinguersi nel bianco situato al di sotto del 1° tono. Supponiamo inoltre che il tono normale di ciascuna delle gamme, preso sui raggi del quadrante 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, e formato dal miscuglio del nero col colore di una delle gamme qualsiasi comprese nel circolo, per esempio dalla gamma rossa, sia in una proporzione tale che il tono normale 15 di questa gamma essendo rappresentato dall'unità di superficie coperta da 1 e $^{10}/_{10}$ di rosso, si avrà

Il tono 15 della gamma del 1° raggio del quadrante $= {}^{9}/_{10}$ di rosso $+ {}^{1}/_{10}$ di nero.

Il tono 15 della gamma del 2° raggio del quadrante $= {}^{8}/_{10}$ di rosso $+ {}^{2}/_{10}$ di nero.

E così successivamente fino al 9° raggio del quadr. $= {}^{1}/_{10}$ di rosso $+ {}^{9}/_{10}$ di nero (1).

(1) S'intende che queste proporzioni si riferiscono all'effetto dei miscugli nell'occhio e non a quantità materiali di rosso e di nero.

« Si vede adunque:

« 1° Che ciascuno di questi 15 toni, composto di rosso e di nero, poi digradato col bianco, incupito col nero, dà una gamma di venti toni, d'altrettante più incupite, che si avvicina di più alla gamma del nero normale.

« 2° Che il quadrante, pel movimento che prende sull'asse del circolo, può rappresentare delle gamme di ogni altro colore (oltre al rosso) incupite col nero. Queste gamme incupite sono equidistanti, e formate ciascuna di toni pure equidistanti.

« 3° Che tutti i colori sono così racchiusi in un emisfero, il cui piano circolare comprende i colori puri o schietti, il raggio centrale perpendicolare a questo piano contiene il nero, e lo spazio intermedio comprende i colori schietti incupiti da proporzioni diverse di nero » (2).

Costruzione delle scale o gamme cromatiche sulla lana (3).

Dopo avere stabilito i 72 colori tipici, secondo le norme indicate ed eseguite sui fili di lana coi procedimenti che saranno descritti altrove (vedi TINTURA), si trattava di ottenere le 72 gamme di venti toni ciascuna, dal nero al tono più intenso e da questo al bianco. Ma qui si presentarono non poche

(2) Si può supporre che il piano circolare e orizzontale sia una tavola rotonda, nel centro della quale si inalza perpendicolarmente e per la lunghezza del raggio una gamma o digradazione di nero. I nove raggi, che si possono figurare successivamente inclinati sullo stesso piano verticale, costituiscono altrettante gamme di colore, corrispondenti ai 72 che sono disposti in giro sulla tavola, ciascun colore partendo dal piano orizzontale, e descrivendo un quarto di circolo ed a diversi punti equidistanti, acquista delle frazioni crescenti di nero fino a confondersi col nero medesimo che si trova sulla verticale (Armandon).

(3) Vedi le Tavole nelle quali sono figurate alcune scale cromatiche.

difficoltà nell'esecuzione, e anzi tutto quelle relative al diverso potere luminoso dei colori primitivi. Così il giallo è il colore che più si avvicina al bianco per la poca intensità, come l'azzurro è quello che più si assomiglia al nero; il rosso poi sta di mezzo tra il giallo e l'azzurro. Ciò posto, si prevede come facendo 20 toni equidistanti per ogni colore (1), questi toni non si corrisponderanno di altezza, cioè non porteranno lo stesso numero nelle diverse gamme di colori.

Per meglio precisare queste differenze d'intensità dei toni equidistanti nelle diverse gamme, Chevreul ricorse all'esperienza.

Partendo da colori alla stessa altezza di tono si cominciò dal fare tre gamme, una rossa, una gialla ed una terza azzurra, ciascuna di 20 toni equidistanti (2); quindi si esaminarono successivamente

a) Le tre gamme relativamente all'equidistanza dei loro toni rispettivi, e dopo esame dei toni, prima nel loro insieme, poi separatamente per tre e per cinque, onde assicurarsi che sensibilmente erano equidistanti;

b) I toni dello stesso numero delle tre gamme, per sapere se si trovavano alla stessa altezza, vale a dire se si equivalevano per la quantità di colore, e, dopo esame delle tre gamme separatamente e comparativamente, si stabilì di ordinarli in tre gruppi, nel seguente modo

Rosso.	*Giallo.*	*Azzurro.*
7 Toni chiari.	7 Toni chiari.	7 Toni chiari.
6 Toni mezze tinte.	3 Toni mezze tinte.	6 Toni mezze tinte.
7 Toni bruni.	3 Toni mezze tinte brune o di giallo incupito.	7 Toni bruni.
	4 Toni bruno-chiari.	
	3 Toni bruni.	

Distribuendo in cinque categorie i toni della gamma gialla, invece di tre come nelle altre due, si volle significare che il colore specifico o locale della gamma gialla, a partire dall'11° tono inclusivamente, diminuisce proporzionatamente più che non succeda per le gamme di rosso e azzurro rispetto ai toni 11, 12 e 13. Si volle intendere di più, che i toni 14, 15, 16, 17, qualificati come toni bruni chiari, presentano dei toni meno intensi, meno ricchi di colore giallo che nol siano i toni corrispondenti delle gamme rosso e azzurro riguardo al loro colore specifico o locale.

c) Si esaminarono infine le tre gamme avvicinate l'una all'altra, e guardandole simultaneamente a distanza, per paragonarle nel rapporto dell'armonia dei toni delle mezze tinte e dei bruni, relativamente alle gamme rispettive e relativamente all'insieme delle tre gamme.

Siffatto esame pose in evidenza, che la *gamma azzurra* è la più omogenea all'occhio, ma i toni chiari ci paiono più distinti che i toni bruni, pel motivo che l'azzurro, comportandosi come il nero, dà intervalli che somigliano di più nei chiari che nei bruni. Quanto alla gamma rossa, si osservò che, sebbene omogenea, pareva un po' meno violacea e più aranciata nelle mezze tinte che nei chiari, ma la differenza era poco sensibile.

La gamma gialla poi pareva la meno omogenea; i mezzi chiari ed i chiari avevano qualche cosa di meno aranciato che le mezze tinte; i bruni chiari volgevano ad un fulvo-verdastro, ed i bruni tendevano al colore dell'olivo maturo. Infine i chiari parevano più prossimi tra di loro che i bruni, la qual cosa pare dipendere da ciò che il giallo ha più relazione col bianco che non col nero. L'effetto è quindi inverso di quello della gamma azzurra.

Si comprende facilmente come i toni più elevati, più intensi o bruni della gamma gialla non devono presentare la stessa omogeneità che i bruni della gamma azzurra e della gamma rossa, poichè fino a tanto che si scorge del giallo nel bruno, esso forma del verde, comportandosi il nero riguardo al giallo come un azzurro molto intenso. Quindi, se il giallo per la sua somiglianza col bianco forma dei chiari omogenei, non sarà più così col nero, poichè quest'ultimo e il nero, invece d'incupire semplicemente

(1) Si suppone di partire per ogni gamma da un colore tipico e primitivo, cioè scevro da ogni altro colore e dal miscuglio col nero, e dalla stessa intensità di colore che corrisponda ad un dipresso al 10° ed 11° tono di una gamma di 20 toni. (Armandon).

(2) Invece di fare tre gamme a toni equidistanti, non aventi tra loro altro rapporto che quello dell'altezza del tono da cui si parte, si possono ottenere le tre gamme dei colori primitivi medesimi cominciando dalla gamma rossa, e sui 20 toni equidistanti di questa, presi come termini di paragone (come *diapason*, per così dire), eseguire le altre del giallo e dell'azzurro, così si avranno diverse gamme di 20 toni, ciascuno dei quali corrisponde per la sua altezza, cioè per la sua distanza dal bianco e dal nero, ad uno dei 20 toni del rosso. Operando per tal modo però, se si ottengono dei toni corrispondenti nelle diverse gamme, non si avranno poi toni equidistanti per una stessa gamma.

il giallo, produce una nuova tinta, che sarà, il verde incupito invece del giallo.

L'esame simultaneo delle tre gamme dei colori primitivi ci mostra inoltre, che le differenze di colore in ciascuna sono più sensibili nelle mezze tinte che nei toni estremi, poichè il miscuglio del bianco, come quello del nero, tende a diminuire l'effetto speciale di ciascun colore. Ne consegue, che i toni chiari ed i toni più intensi di una data gamma possono in alcuni casi adattarsi alle mezze tinte di altre gamme di colori.

Il numero delle gamme di colori corrisponde, come abbiamo già indicato, a quello del circolo cromatico; esse passano dall'una all'altra con una gradazione poco sensibile di tinte, e sono sufficienti per tutte le determinazioni di colori non incupiti di nero.

In molti casi si potrebbe ridurre della metà il numero delle gamme, si eliminerebbero le 36 gamme che portano un numero impari, conservando oltre ai colori principali, il cui nome si trova scritto sul circolo cromatico, gli altri 24 colori puri, per modo che si avrebbero, a cagion d'esempio, pel giallo e pel giallo-verde, pel verde e pel verde-azzurro:

Giallo	Verde
2 Giallo	2 Verde
4 Giallo	4 Verde
Giallo-verde	Verde-azzurro
2 Giallo-verde	2 Verde-azzurro
4 Giallo-verde	4 Verde-azzurro.

Ed infine, seguendo il consiglio di Chevreul, si potrebbero ridurre a 24, non conservando delle 60 gamme portanti un numero che quella che hanno il n° 3, si avrebbe per tal modo:

Rosso	Verde
3 Rosso	3 Verde
Rosso-arancioto	Verde-azzurro
3 Rosso-arancioto	3 Verde-azzurro
Arancioto	Azzurro
3 Arancioto	3 Azzurro
Arancioto-giallo	Azzurro-violetto
3 Arancioto-giallo	3 Azzurro-violetto
Giallo	Violetto
3 Giallo	3 Violetto
Giallo verde	Violetto-rosso
3 Giallo-verde	3 Violetto-rosso.

Riduzioni analoghe non si possono operare nei toni di ciascuna gamma senza modificare i rapporti dei toni delle diverse gamme relativamente al bianco ed al nero, con cui confinano i toni estremi delle gamme. Così, supponendo di ridurre alla metà il numero dei toni togliendo i toni pari, si avrà, che la distanza del primo tono dal bianco sarà minore che quella del diciannovesimo tono dal nero, mentre l'inverso succederà se si sopprimono i toni impari. Si può vedere facilmente che, quando si riducessero le gamme a quattro toni 5, 10, 15, 29, la distanza del quinto tono dal bianco sarebbe cinque volte maggiore che quella del ventesimo tono al nero.

Gamme di colori incupiti su lana.

Per ottenere di queste gamme si procedette nel modo seguente:

Dopo aver tinto della lana in nero normale (1), si è ritenuto siffatto nero come il 21° tono di tutte le gamme dei colori puri, considerando questi come se partissero dal bianco; quindi, sostituendo ai venti toni di colori altrettanti toni equidistanti, fatti con solo miscuglio di bianco e nero, si ha la gamma del nero o del bigio normale.

Si è cercato poscia sperimentalmente quante gamme conveniva intercalare tra un colore puro e il bigio normale per ottenere dei toni aventi lo stesso valore ed equidistanti di questo colore medesimo, incupito da quantità crescenti di nero, e si è trovato che nove gamme, successivamente incupite da $^1/_{10}$ fino a $^9/_{10}$ di nero, erano bastevoli per i lavori più delicati della manifattura degli arazzi dei Gobelins.

Volendo ora conoscere il numero totale dei toni delle gamme incupite e delle gamme dei colori puri non si avrà che a riassumere le cifre nel modo seguente:

72 gamme di colori puri $= 72 \times 20 =$	1,440 toni.
72 gamme di colori incupiti, da $^1/_{10}$ fino a $^9/_{10}$ di nero $= 72 \times 9 =$ $= 648$ gamme, le quali, essendo ciascuna di 20 toni, danno . .	12,960
che sommerebbero a	14,400
e colla gamma del nero di 20 toni si ha	14,420

per l'insieme della costruzione cromatico-emisferica.

Di questa costruzione cromatica noi abbiamo visto eseguito fin dal 1851 il circolo dei 72 colori tipici, eseguito su lana nella manifattura dei Gobelins, e presentato alla prima mondiale Esposizione di Londra.

Circoli cromatici su porcellana.

Nei cinque anni che passammo successivamente in quello stabilimento, e nel laboratorio del nostro illustre maestro il prof. Chevreul, abbiamo assistito all'eseguimento delle gamme dei 72 colori, incupiti da $^1/_{10}$ a $^9/_{10}$ di nero, e a quello delle 72 gamme di venti toni dei colori puri, non che alla determina-

(1) Si considera come nero normale il nero schietto, cioè quello che non ha nessuna tinta nè di giallo, nè di rosso, nè di azzurro.

tione dei colori di parecchie migliaia di corpi appartenenti ai tre regni della natura ed ai prodotti artificiali. In quel frattempo abbiamo pur visto instituirsi degli studi per la riproduzione del circolo cromatico con colori fusi su porcellana, nella manifattura imperiale di Sèvres (1). Sarebbe a desiderarsi che questo importante lavoro venisse continuato nell'interesse della scienza e dell'industria, che avrebbero maggior guarentigia nei tipi di gran lunga più stabili che presentano i colori eseguiti con materie colorenti vetrificabili (vedi il § *Mosaico* e *Vetri dipinti*).

Circoli cromatici su carta mediante la cromolitografia e cromotipografia.

Mentre si eseguiva la costruzione cromatica sulla tela nei Gobelins, Digeon intraprendeva una serie di esperienze, sotto la direzione del Chevreul, per la riproduzione dei circoli e gamme sulla carta mediante la cromotipografia, così mediante il procedimento che ora si adopera eziandio per riprodurre i dipinti, mannoni fatti all'acquarello.

Questo procedimento è fondato sul principio della sovrapposizione successiva dei colori. Per la riproduzione dei circoli, il Digeon adopera quattro tavole incise sull'acciaio, la prima delle quali contiene generalmente tutto ciò che ha da essere giallo, la seconda è destinata a ricevere l'azzurro, la terza il rosso, ed infine una quarta, che ha per scopo di produrre gli scuri, ombre ed incupimenti, riceve il nero. Diverse operai stampano successivamente sulla stessa superficie di carta le tavole incise e cariche di vario colore, nell'ordine che abbiamo più sopra indicato, cioè giallo, azzurro, rosso e nero. La facile alterabilità del rosso costringe sovente l'artista a sovrammettervi per ultimo dopo il nero.

Diverse difficoltà si affacciano in questi generi di lavori. Oltre a quella di combinare le incisioni in modo che insieme completino l'opera da riprodurre, bisogna quella non più rilevante di trovare i colori appropriati e per la purezza, uniformità e stabilità della tinta, e specialmente per la possibilità di associarli in modo, che i colori composti risultanti corrispondano d'un tratto al sentimento alla tinta che si ha in vista di ottenere. Oltre a ciò devesi tener conto dell'azione reciproca delle materie colorenti ed accessorie tra loro e di quella successiva degli agenti esteriori. Così i rossi ed i gialli a base di piombo e di mercurio non possono adoperarsi insieme con materie colorenti di origine organica, e così i colori formati da certi sulfuri nell'alterarsi e dai colori prodotti da composti metallici, come il rame, il piombo, il mercurio.

Altri ostacoli s'incontrano nella costituzione delle tavole incise dopo che hanno ricevuto il colore. Fa d'uopo trovare sostanze che nettino senza sfiorare i colori ed il metallo in cui le tavole sono incise (2).

Le difficili comunicazioni con Parigi in questi ultimi tempi e la brama di far comparire qui nel paese le tavole colorate dimostrative per la classificazione e pel contrasto dei colori, ci spinsero a ricercare i modi migliori per arrivare allo scopo. In mancanza di speciale stabilimento d'incisione in metalli, come ne esistono a Parigi e Londra, abbiamo ricorso alla litografia, e meglio non potevamo rivolgerci che ai signori Doyen di Torino, i quali, sebbene non si fossero prima occupati di tale specialità, eseguirono, secondo le nostre indicazioni, il lavoro in modo da superare in alcuni punti le stampe inglesi. Per quanto sia la diligenza adoperata, tuttavia siamo lungi dal pretendere che siasi riuscito a rappresentare al vero i colori del circolo cromatico, ed tampoco quelli dello spettro, quali sono però si pare che bastino a dare un idea convenientemente degli studi che abbiamo qui compendiati.

Applicazione dei circoli cromatici alla classificazione e definizione dei colori.

Nel definire il colore bisogna aver riguardo: 1° alla tinta del corpo, 2° alla gradazione o tono della gamma del colore; 3° al grado d'incupimento, cioè al numero dei decimi di nero mescolato col colore tipico.

In alcuni casi il colore del corpo si trova nel circolo dei colori tipici e puri, esempio il giallo del fior di ginestrino = giallo 10° tono, il fiore del melagrana = rosso-rancato 10° tono, mentre di torchese = 5 verde-azzurro 10° tono; fiore di melo = 1 violetto-rosso 10° tono.

Come lo abbiamo già avvertito, il colore degli oggetti naturali, quali stessi meno mutabili, possono variare di tono e di tinta, esempio il giallo delle penne del canarino, che passa dal giallo al 1° giallo

(1) Avevamo già visto i primi saggi nel 1851 (vedi il nostro *Rapporto sui colori all'Esposizione universale di Londra* pubblicato dal *Risorgimento*, giornale di Torino, 1851, tipografia Franco). (A.)

(2) Tra le modificazioni introdotte dal Digeon nell'applicazione dei colori colle incisioni su metallo, vuolsi notare la sostituzione del preoccupamento con metallo invece della mano, che cedeva sempre un po di grasso, che offuscava la serietà del colore. Così, per pulire i gialli si serve di un pennello bagnato in una soluzione di potassa per gli azzurri di Prussia e d'oltremare, fece uso successivo della stessa soluzione di potassa e di acqua distillata. Quanto al rosso carmino, ciò che meglio riesce all'artista si fa di accostare al carmino moderatamente un po' d'allumina con alcune gocce di stesso soluzione (A.)

o dal 7° al 10° tono; il fiore di calendula, che varia dal giallo al 2° aranciato e dal 6° al 9° tono.

Per definire il colore col metodo del Chevreul fa d'uopo cercare prima la tinta nel circolo dei 72 colori tipici, poscia il tono nelle gamme di venti toni, ed infine, quando occorre, si cerca nelle gamme dei colori incupiti da 1 decimo a 9 decimi di nero.

Se i tipi con cui si raffrontano i corpi colorati sono talora mobili, come nel circolo cromatico eseguito su matasse di lana, la determinazione si fa allora direttamente, levando dal circolo medesimo le matasse più somiglianti di colore (1), per confrontarle; quando poi i colori tipici sono fissati sulla carta bisogna isolarli, cadauno dai colori vicini, onde evitare gli errori possibili di contrasto, a tal uopo si sovrappone al circolo cromatico un circolo di cartone, bianco o bigio, dello stesso diametro, nel quale si pratica un apertura corrispondente ad una zona colorata del circolo. Così disposto, si colloca l'oggetto, di cui si deve definire il colore, sugli orli longitudinali dell'apertura del circolo di cartone, e si fa girare quest'ultimo sul suo asse fino a che si trova il colore con cui più si assomiglia. Per facilitare la determinazione, si può avere un secondo circolo di cartone, il quale, invece d'una, porta due aperture corrispondenti alle due zone contigue a quella del circolo precedente, la quale resta coperta da cartone, su cui si colloca l'oggetto colorato.

Con modo analogo si ricerca l'altezza del tono ed il grado d'incupimento nelle gamme relative.

Per determinare con qualche precisione e prontezza il colore di un oggetto, si richiede non solo molta abitudine, ma fa d'uopo eziandio avere, come si dice, il senso retto del colore, bisogna essere dotato di una certa squisita sensibilità per apprezzare le diverse tinte, il loro valore o tono, ed i gradi d'incupimento, vi ha infine, quasi diremmo, un occhio pei colori come un orecchio pei suoni, vi ha un discernimento, un gusto pel colorito come per la musica e pel disegno (2).

Daremo qui appresso, a modo di saggio di applicazione dei circoli cromatici, un elenco alfabetico di colori di nome assai noto colla loro definizione secondo il metodo del Chevreul:

Alisso. . . . . = 3 aranciato 13° a 14° tono.
Amaranto (legno di) = 3 violetto incupito a $^{1}/_{10}$ 5° tono.
» = 3 rosso incupito a $^{3}/_{10}$ 11° tono (3).
Amaranto (fiore di) = violetto-rosso 12° tono
Ambra gialla . . = 2 aranciato 12° tono (visto in massa trasparente).
2 aranciato-giallo 11° tono (fetta di 1 cent. di spessore).
Ametista (quarzo) . = 5 azzurro-violetto, dal 3° al 16° tono.
Aragosta, o gambero di mare cotto, nelle sue pinze — rosso-aranciato 9°, 10° e 11° tono
» con rosso al 10°, 11°, 13° tono, nella coda = 5 rosso-aranciato 10° tono.
Arancio dal 2 aranciato al 4 aranciato giallo — 9 a 10 tono (4).
Ardesia . . . . = 1 azzurro $^{5}/_{10}$ 10° tono.
Aurora . . . . = aranciato-giallo 8° tono.
Avellana o nocciuola = 5 aranciato 16° tono.
aranciato-giallo »
1 aranciato-giallo 12° a 16° tono.
(Si trovano delle avellane più gialle).
Avventurina . . = 1 aranciato 14° tono.

(1) Ciascuna matassa è munita di un cartellino sul quale sta scritta la formola del suo colore (A.)

(2) Il Chevreul, conscio di questo fatto, nelle determinazioni de' colori non si contentava mai del suo solo giudizio, ma sottoponeva successivamente l'oggetto colorato a noi ed al capo tintore della manifattura, quando la maggioranza si accordava nella designazione del colore, allora veniva registrato.

Il gusto del colorito è prezioso per un tintore che deve riprodurre su di una stoffa la tinta di un campione, di un tessuto, di un mobile, o di una carta stampata. Vedremo a suo tempo altrove (PITTORICA TECNOLOGIA) di quale importanza sia l'apprezzamento dei colori per il pittore. (A.)

(3) Vedi, su questo legno, il nostro scritto alla parola AMARANTO. I due colori, che sono notati come propri del legno di amaranto, si riferiscono più particolarmente a quello del Paraguai; il primo notato è quello del legno tagliato di recente e colorato per influenza della luce, il secondo si riferisce al legno esposto per lungo tempo all'azione simultanea della luce e dell'aria. (Arnaudon).

(4) Abbiamo determinate delle buccie d'arancio assai più gialle che andavano fino al 3° e 4° aranciato giallo, per contro, nelle varietà sanguigne ne trovammo dal 3° al 4° rosso, 9° tono a $^{8}/_{10}$ d'incupimento. (Arnaudon).

Azzurro.
Azzurro detto *couleur de prince* = 1 azzurro-violetto 10° tono.
Azzurro cinese . . = azzurro 6° tono.
Azzurro di cielo . = 1 e 2 azzurro 7° tono.
Azzurro, *bleu roi* . = 3 azzurro 12° e 13° tono.
Azzurro *pers* . . = 3, 4 o 5 azzurro, dal 14° al 16° tono.
Azzurro di vagello (stoffe di lana tinte con indaco ridotto) = 3 azzurro 14° tono.
Berillo o acqua marina (pietra gemma) = 5 verde-azzurro, dal 3 al 7° tono.
Bigio-argenteo (dei filati adoperati nei Gobelins) = 3 aranciato $^{8}/_{10}$.
Bigio-bianco . . = bigio normale 1°, 2° tono.
Bigio-azzurro . . = 1 azzurro $^{8}/_{10}$ 10° tono.
Bigio di Breda . . = bigio di fantasia.
Bigio-bruno . . = bigio normale, dal 10° al 15° tono.
Bigio-castoro (pelo del castoro) = rosso-aranciato $^{8}/_{10}$, dal bianco al 9°, 10°, 11° e 12° tono.
Bigio di carne (colore di filato adoperato nei tappeti della *Savonnerie*) = 1 rosso-aranciato $^{7}/_{10}$.
Bigio d'acqua . . = bigio-verdastro.
Bigio di ferro . . = 3 azzurro $^{8}/_{10}$ 10° tono.
Bigio di lavanda . = 2 azzurro-violetto $^{6}/_{10}$ 6° tono.
Bigio di lino . . = { azzurro-violetto 4°, 5° tono. / 4 azzurro $^{1}/_{10}$ 5° tono.
Bigio sterco d'oca . = un miscuglio di bianco e dell'11° tono di una gamma appartenente al verde in generale, ed in particolare alle gamme del giallo-verde; a cagion d'esempio, a quella del 1 giallo-verde puro od incupito di $^{6}/_{10}$ a $^{8}/_{10}$.
Bigio-nero . . . = aranciato-giallo 20° tono.
Bigio di moro . . = 4 rosso-aranciato $^{7}/_{10}$ 10° tono.
Bigio d'orso (pelo d'orso comune) = 3 aranciato-giallo $^{6}/_{10}$, dal 13° al 18° tono.
Bigio di perla . . = 2 azzurro-violetto $^{7}/_{10}$ 2 al 3° tono.
Bigio di piombo (del metallo) = azzurro $^{8}/_{10}$ 10° tono.
Bigio di ratto (pelo del *mus decumanus*) = 2 aranciato $^{8}/_{10}$ 12° tono, in alcune parti 18° tono.
Bigio di salvia . . = 3 azzurro-violetto incupito.
Bigio di topo (pelo) = 2 aranciato $^{6}/_{10}$, dal 10° al 13° tono.
Bigio-*tanné*. . . = 5 aranciato $^{8}/_{10}$ 10° tono.
Bigio-vinoso (nome convenzionale di filati che si adoperano nella fabbricazione dei tappeti nei Gobelins) = 5 violetto-rosso $^{8}/_{10}$.
Bigio-violante (nome convenzionale, come sopra) { violetto-rosso $^{8}/_{10}$ 10° tono. / 4 violetto-rosso $^{8}/_{10}$ 10° tono.
Bronzo . . . . = 3 giallo 20° tono.
Bruno (colore variabile rappresentato dai toni più elevati 18, 19, 20 delle varie gamme). Pei bruni di materie note, come *caffè*, *castagna*, ecc., vedi queste parole.
Burro fresco . . = aranciato-giallo, dal 2° al 5°, al 3° tono.
Caffè torrefatto od arrostito dal 2 e 4 = 3 aranciato 18° a 19° tono.
Caffè con latte . . = 2 aranciato $^{6}/_{10}$ 4° tono.
Calendola (fiore) . = 2 aranciato 7°, 8° e 9° tono.
Camoscio-giallo . = 4 aranciato-giallo 3° tono.
Cannella . . . = 3 aranciato 14° tono e 2 aranciato, dal 9 al 12° tono.
Cappuccina (fiore) . = 3 rosso-aranciato 10, 11, 12° tono.
Carmelita . . . = 3 aranciato 15° tono.
Carne-rosa (colore convenzionale di stoffe usate per la fabbricazione dei tappeti da pavimento, detti della *Savonnerie*, laboratorio annesso alla manifattura dei Gobelins) = 2 rosso-aranciato $^{4}/_{10}$.
Carne (filati di lana tinti al Gobelins per la *Savonnerie*) = rosso-aranciato $^{8}/_{10}$.

16 DIC 1

		Donne.	*Uomini*	*Vecchi.*
Carni	Labbra . .	4 rosso 6° tono	5 rosso 5 a 6° tono	2 rosso-aranc. $^{2}/_{10}$ 6° tono
	Guancie . .	= 4 rosso 4° e 5° tono	2 rosso-aranc. 5° tono	4 rosso-ar. $^{2}/_{10}$ 5° e 6° tono
	Colore locale	= 3 aranciato 3° tono	2 rosso-aranc. 4° tono	2 aranciato 4° tono
	Gran luce	= 1 rosso-ar. 1° tono	5 rosso-aranc. 3° tono	2 aranciato 3° tono.

Castagno (frutto della *castanea vulgaris*) — 2 aranciato 16°, 17°, 18° tono.

Celadon . . . . 3 verde-azzurro 5° a 8° tono

Cera d'api, variabile = 3 aranciato 17° tono; aranciato-giallo 6° tono. 1 aranciato-giallo $^{1}/_{10}$ 9° tono; 4 aranciato-giallo 6° tono.

Ciliegio . . . — rosso, dall'8 all'11° tono.

Cinabro o vermiglio = 3 rosso 15° tono.

Cioccolatte . . — 5 aranciato 18° a 19° tono.

Colombino (colore di stoffe dei Gobelins) — 3 violetto 10° tono

Colombino-azzurro — azzurro violetto

Cornalina . . . . — 1 rosso-aranciato 14° tono.

Cremisi (di cocciniglia) = 3 violetto-rosso 10° tono.

Cresta di gallo (fiore di *celosia cristata*), dal 4 violetto al violetto-rosso 12° a 13° tono (1)

Cuoio . . . . . = 1 e 2 rosso-aranciato $^{4}/_{10}$ a $^{6}/_{10}$ 7° tono.

Feltro . . . . . = 4 rosso $^{8}/_{10}$ 6° tono.

Fiamma di punch . — 2 azzurro-violetto 8° tono.

Fiammette (colore così detto ai Gobelins) — 3 e 4 rosso 6° tono.

Fiore di pesco (*amygdalus persica*) — 1 violetto-rosso 8° tono

Fiore di melo . . — 1 violetto-rosso 10° tono.

Fiore di lino (*linum usitatissimum*) = azzurro-violetto 8°, 9° e 10° tono.

Fiore di melograno — 1 azzurro violetto 7° tono. rosso aranciato 10° tono.

Foglia-morta . . = 3 aranciato $^{4}/_{10}$ 10° tono (2).

Formaggio d'Olanda (parte interna) — 5 aranciato $^{4}/_{10}$ 1° tono.

Fulvo o colore di radice color d'avellana — 5 aranciato e 1 aranciato-giallo, dal 10° al 16° tono.

Fumo di Londra . 19° o 20° tono di una gamma di cui il nero di Ginevra è il 21° tono.

Fuoco . . . — 3, 5 e 4 rosso 10° tono.

Giallo-canarino (di stoffe di lana) — 1 giallo 6° tono.

Giallo di limone (buccia del frutto) 4 aranciato-giallo 6° tono.

Id. (stoffa generalmente designata con questo nome) — 5 aranciato-giallo 7° tono (3).

Gingeolino (da *gingeole*, antico nome francese del frutto del giuggiolo, *zizyphus vulgaris*, colore convenzionale usato nella manifattura dei Gobelins) — 4 rosso-aranciato 15° tono.

Giuggiolo (colore di stoffa così designata nei Gobelins) — 4 rosso-aranciato.

Giunchiglia (fiore) . = giallo 10° tono

(1) Ne abbiamo ottenuto dalla rossa delle altre varietà che coltiviamo tuttora, le quali ostano affatto da queste gamme e vanno dal rosso fino al giallo, digradando talora dal 10° al 5° tono. (A.)

(2) Abbiamo qui determinato il colore della foglia morta del pioppo di Carolina, la quale è una di quelle che ci presentarono un colore più costante, il colore delle foglie cadute, come si sa, è variabilissimo alcune presentano ancora delle tracce delle diverse fasi di colorazione per cui passano, esempio, certe varietà di viti. Le maggiori variabilità le abbiamo incontrate nel *rhus coriaria* e *glabra*, e nel *liquidambar styraciflua* in cui si vedono le diverse tinte risultanti dalla combinazione del verde col rosso e del rosso col giallo. (A.)

(3) Farà sorpresa a taluno il vedere qui designato in aranciato-giallo il limone, che di solito si qualifica piuttosto come giallo verdognolo, l'errore volgare dipende dal paragone che si fa coll'arancio. (Arnaudon).

Granata — 3 violetto-rosso 16° tono
3 rosso 1°, 16°, 17° tono.
Isabella — 1 aranciato-giallo leggermente incupito (1).
Lapis (pietra) . 3 azzurro 8° tono.
Lauro (foglie) — 3 giallo-verde 12° tono
Lavanda (fiore) . 3 azzurro-violetto 7°, 8°, 9° tono.
Lilà (fiore della *syringa volgaris*) 1 azzurro-violetto 1° e 2° tono all'interno, e dall'1 al 3 violetto 5° tono all'esterno.
Lilla (colore di stoffa) — 1 violetto 7° tono.
Limone . . — 4 aranciato-giallo 6° tono.
Malachite (pietra) . — 3 verde, dal 6° all'8° tono
Malva . . — 3 violetto 8° tono
Marrone (frutto) { fresco . 3 aranciato-giallo, dal 13° al 17° tono.
dopo un anno . — 4 aranciato, dal 16° al 18° tono.
Marrone (nome di convenzione che i tintori danno ad un colore rosso-bruno) — 4 aranciato, dal 16° al 18° tono
Mattone . . . . — 3 rosso-aranciato $^{7}/_{10}$ 12° tono (2).
Meliga, melgone o granone (3), varietà gialla (seme del zea mais) — dall'aranciato-giallo 7° tono al 3 aranciato-giallo 6° tono.
Minimo . — aranciato-giallo 20° tono.
Mirto (foglie) 3 giallo verde 11° e 12° tono
Mogano (legno). . — { parte rossa, 4 rosso-aranciato 11° tono.
parte gialla, giallo aranciato $^{3}/_{10}$ 10° tono.
Moro . . . — 4 rosso-aranciato $^{6}/_{10}$ 16° tono
Moro-dorato (*mor-doré*) (4) — 1 rosso 16° tono
Muschio . . — 3 aranciato $^{9}/_{10}$ 13° tono.
Muschio-minimo . — 4 aranciato $^{6}/_{10}$ 16° tono.
Nacarat . . — 2 rosso 14° tono.
Nankin (stoffa cinese) 1 aranciato $^{1}/_{10}$ 3° tono.
Id (cotone detto *aramese*, che si coltiva pure in Sicilia) — aranciato $^{4}/_{10}$, dal 1° al 3° tono.
Nero schietto (è il 21° tono del 2° gamma della costruzione cromatico-emisferica di Chevreul).
Nero di Ginevra — 2 azzurro 20° tono.
Olivo . — dall'1 al 3 giallo $^{6}/_{10}$, dal 10° all'11° tono.
Orecchio d'orso — 4 rosso 16° tono.
Paglia . — 2 aranciato giallo e 3 aranciato-giallo, dal 3° al 5° tono, talora con $^{1}/_{10}$ a $^{2}/_{10}$ d'incupimento.
Pane-bruno o pane-bigio. . — 2 a 3 aranciato $^{7}/_{10}$ a $^{8}/_{10}$ 6° a 7° tono.

(1) È il colore che prende la biancheria fatta di pannolini, dopo essere stato portata per assai tempo sul corpo senza lavarla. È probabile che il nome d'Isabella dato a questo colore provenga dal colore della biancheria che Isabella d'Austria, figlia di Filippo II di Spagna, lasciò dopo averla portata per molti mesi sopra di sè, in seguito allo strano voto che aveva fatto all'assedio di Ostenda, ove si trovava col suo marito l'arciduca Alberto, cioè che non avrebbe cambiato biancheria prima che la città fosse presa. Questo assedio durò tre anni, tre mesi e tre giorni. (Arnaudon).

(2) Si vuole qui accennare al colore di convenzione più generico usato per istoffe tinte. Quanto ai mattoni, se ne possono trovare più o meno volgenti al giallo ed al rosso, secondo la natura del terreno ed il grado di cottura. (Arnaudon)

(3) L'autore ha qui solo inteso determinare la varietà gialla. Non sappiamo che si trovano semi di altre varietà, le quali appartengono alle gamme del rosso, dell'azzurro verde e del bigio. (A.)

(4) Può essere citato come esempio di colore di convenzione, — cui tipo si mantiene fisso da molto tempo. Difatti la determinazione suespressa venne fatta con istoffe tinte da diversi in ori a 45 anni di distanza. (A.)

Pan-pepato (*pain d'épice*) . = { crosta, 5 rosso-arranciato $^{6}/_{10}$ 17° tono. interno, 3 arranciato $^{8}/_{10}$ 10° tono

Papavero-rosso dei campi (fiore), dall'1 al 3 rosso 10° tono (1).

Pellicola di cipolla . 2, 3 e 4 arranciato $^{8}/_{10}$ a $^{5}/_{10}$, dal 1° al 5° tono; vi sono poi delle varietà di cipolle, che hanno la pellicola colorata di rosso-violetto $^{7}/_{10}$, dal 3° all'11° tono.

Pelo di vacca (nome di convenzione usato ai Gobelins pei filati di lana adoperati nella fabbricazione dei tappeti da pavimento) — 1 rosso-arranciato $^{4}/_{10}$.

Pelo d'orso (colore del pelo dell'animale) — 3 arranciato $^{4}/_{10}$, dal 13° al 18° tono.

Porpora . . . . . = tra il rosso e rosso-violetto, si potrebbe fissare per tipo il 4 violetto 12° tono.

Pruna-mirabella (frutto) . . — 3 arranciato-giallo, dal 9° all'11° tono.

Pruna detta monsieur . . = 2 azzurro-violetto 16° tono, che si digrada fin all'8° tono quando il frutto è coperto dalla patina cerosa, detta *fiore*.

Pulce . . . . . — azzurro-violetto 13° tono (2)

Quebracho (3) (legno) { tagliato di recente — 2 rosso-arranciato 1° tono $^{7}/_{10}$. dopo venti giorni di esposizione all'aria ed alla luce = rosso-arranciato 10° tono, incupito di $^{4}/_{10}$ a $^{3}/_{10}$.

Quercia (legno) . . . — 2 arranciato $^{8}/_{10}$ 8° tono.

Ranuncolo (fiore). . . — 4 arranciato-giallo 9° tono.

Rosa (fiore) . . . . = 5 violetto, violetto-rosso, 1 violetto-rosso, dal 3° al 7° tono (4).

Rosa-secca . . . . . — 4, 5 violetto 11° tono.

Rubino (pietra-gemma) . rosso 11° tono.

Rubino-spinelle . . . = 4 violetto-rosso, dal 6° al 12° tono.

Salame, parte carnosa . — { 1 rosso $^{5}/_{10}$ 10° tono al 1 rosso $^{7}/_{10}$ 17° tono.

Sangue di bue (colore di) — 1 rosso 13° e 14° tono.

Savoiardo (nome convenzionale di stoffe) 3 rosso 17° tono.

Scarlatto dei Gobelins . . = 3 rosso 10° tono.

Scarlatto di Olanda . . = id.

Scarlatto di Francia . . . = 1 rosso 12 al° 14° tono.

Scarlatto di Venezia o sangue di bue id

Sigari . . . . . — 1 e 2 arranciato $^{6}/_{10}$ a $^{7}/_{10}$ 11° a 12° tono.

Smeraldo (pietra-gemma) . = 2 verde 11° tono.

Solfo . . . . . = dal 2 al 3 giallo 4° e 5° tono.

---

(1) È in queste tinte che si trova il colore *ponceau* dei Francesi, che si ottiene generalmente associando la coccinglia al cartamo. Si può avere altresì con la corallina. (A.)

(2) Il colore qui determinato è quello di una tinta di convenzione usata dai tintori in specie ai Gobelins. I tintori di pelli marocchinate danno questo nome a tinte che volgono assai più al rosso, e sono incupite fino al 15° tono. (A.)

(3) Tuttochè questo legno (*aspidosperma quebracho*) non sia dei più comuni, abbiamo creduto di doverlo qui registrare, sia perchè molto noto in America, e potrebbe divenirlo appo noi, specialmente per la sua grande utilità come legno d'ebanisteria e da costruzione, in cui può spesso sostituire il ferro per la sua durezza e tenacità, e potrebbe esserlo come legno da tinta e come materia conciante. Siamo stati indotti a comprendere il quebracho in questa lista, perchè esso ci mostra ad evidenza, pe' suoi cambiamenti di colore all'aria ed alla luce, come sia necessario indicare le circostanze in cui si è operato quando si è fatta la determinazione del colore di una data materia (vedi un nostro lavoro pubblicato nel *Technologiste*, 1858). (A.)

(4) Si sono scelti di preferenza per la determinazione quei fiori che corrispondono più propriamente al colore che di convenzione si chiama rosa, sebbene vi sieno varietà di rose gialle, rosse, di un tono elevato oltre al settimo, e talora digradato fino al bianco. Manca però nelle rose la varietà azzurra, e tuttochè vi sia la combinazione dell'azzurro col rosso, non si trova quella dell'azzurro col giallo. (Armaudon).

Solitario . . . . . = 4 rosso 16° tono.
Tabacco di Spagna . . = 3 aranciato $^{6}/_{10}$ 15° tono.
Testa d. negro . . . . = 4 rosso-aranciato $^{4}/_{10}$ 18° tono.
Topazio (pietra-gemma) . . = { 5 aranciato, da. 2° al 4° tono. 4 / 2 rosso 5° tono. / 3 violetto 3° tono. }
Turchese (pietra-gemma) = 5 verde-azzurro 10° tono.
Verde-cremo.
Verde-americano . . . . = 4 verde 5° tono.
Verde-celadon . . . . 3 verde-azzurro, dal 5° all'8° tono
Verde-dragone . . . = verde, dal 12° al 15° tono.
Verde-gaio . . . . . = 5 giallo-verde.
Verderame (sottoacet. di rame) = verde-azzurro 8° tono.
Verderame (nome convenzionale di colore nel commercio) = verde-azzurro 7° tono.
Verde d'erba (erba de' prati) 1 giallo-verde 10° tono.
Verde di lauro . . . = 3 giallo-verde 12° tono.
Verde-morequin o verde-moro = verde incupito di nero.
Verde-moro-giallo . . . = 5 aranciato-giallo.
Verde-moro-verde . . . = 1 giallo.
Verde-morto . . . . . = 3 giallo-verde 12° tono
Verde-nascente (su stoffe di seta tinte dal sig. Guinon di Lione) (1) = 4 verde 3° tono.
Verde di garofano (nome convenzionale di filati di lana per tappeti da pavimento ai Gobelins) = 1 verde 10° tono.
Verde (foglie del *caryophellum*) verde-azzurro $^{3}/_{10}$ 7° tono.
Verde di papagallo . . . = 5 giallo-verde 5° tono.
Verde-pistacchio (frutto) . = 4 giallo-verde, dal 5° al 10° tono.
Verde di pero . . . . = 4 verde 10° tono.
Verde di mela (frutto) . . = 3 giallo-verde 8° tono.
Verde di melo (colore di stoffe di seta tinte dal Guinon di Lione) = 4 giallo-verde 8° tono.
Verde di prato (stoffe di seta tinte dal Guinon) = 5 giallo-verde 9° tono
Verde di Sassonia (colore per la pittura) verde 15° tono.
Verde-turchese (pietra-gemma) = 3 verde-azzurro 3°, 4° e 5° tono.
Vigogna (pelo) . . . . = 5 rosso-aranciato $^{5}/_{10}$.
Violacioche-violetto (fiore) . = 4 violetto 10° tono (2).
Viola del pensiero (fiore) . = 3 violetto 13° e 14° tono.
Viola-mammola (fiore) . = 3 azzurro-violetto 12° tono.
Violetto di vescovo . . . 4 azzurro-violetto 10° tono.
Vitello (pelle di) conciato col pelo = 1 e 2 aranciato $^{4}/_{10}$ 7° a 9° tono.
» alla scorza di quercia = 5 aranciato $^{5}/_{10}$ 5° a 7° tono.
Zaffiro . . . . . 5 azzurro 11° tono.
Zucchero . . . . . = dal 2 al 3 giallo 4° e 5° tono.
Zucchero imbevuto di melassa, o zucchero-rosso = 2 aranciato $^{4}/_{10}$ 12° tono.

COLORI COMPLEMENTARI E LORO MISCUGLIO (*chim. tecn.*) — Si è detto altrove come i tre colori primitivi riuniti possono produrre il bianco; togliendo a questo uno dei colori che lo compongono, si ha per residuo il colore complementare del colore

(1) L'erba nascente (supposto che sia la stessa specie di piante) può avere un colore più giallo e sbiadito, a seconda del tempo trascorso dal suo nascimento, della luce che riceve, il calore dell'ambiente, il grado di umidità e la composizione del terreno su cui è cresciuta (A.)

(2) Si hanno violacioche di varie tinte, dal violetto al violetto rosso più o meno sbiadate fino al bianco. (A.)

primo elemento. Se si toglie il rosso, a esempio, rimangono il giallo e l'azzurro, che insieme mescolati danno il verde, il quale rimesto nuovamente al rosso riproduce il bianco. Il verde sarà quindi il complementare del rosso, e viceversa. Se si toglie il verde, rimane il rosso, a cui aggiungendo il verde si ha nuovamente il bianco. Si potrà dire, per conseguenza, che il verde ed il rosso sono reciprocamente complementari.

Ripetendo lo stesso ragionamento per l'azzurro e pel giallo, relativamente al rancio ed al violetto, si trova che si hanno tre principali categorie di colori complementari, cioè

Rosso	Arancio	Giallo
Verde	Azzurro	Violetto

le quali contengono ciascuna i tre colori primitivi, e possono riprodurre il bianco.

La riproduzione del bianco, che si può agevolmente ottenere riunendo i colori dello spettro o ricevendone la impressione simultaneamente o successivamente, non riesce più che imperfettamente quando si mescolano insieme dei colori materiali, così, mescolando polvere rossa in convenevole proporzione con una colorata di verde, si ottiene un bigio più o meno sbiadito, a seconda che riceve e riflette una maggiore o minore quantità di luce.

Un effetto analogo, cioè la produzione del bigio più o meno scuro, si ottiene ogniqualvolta si avvicinano dei corpi colorati diversamente, aventi una data estensione, ma così piccoli, che, guardati a certa distanza, l'occhio non può più discernerne i tinti, e ne riceve un'impressione unica, che è la risultante del miscuglio dei due colori.

Esempi di effetti prodotti da colori distinti, ma che avvicinati fra loro producono un sol diverso sensazione, ce lo presentano certi tessuti di fili variopinti ed i lavori in mosaico fatti con pezzettini di marmi o pietre diversamente colorate (1).

Quanto più saranno sono gli oggetti diversamente colorati, tanto più sarà necessario porsi a maggior distanza per ricevere una sensazione unica, più le materie coloranti sono divise e più intima è la mescolanza, e più sarà difficile scorgere i colori componenti, e bisognerà abbreviare la distanza a cui si osservano e valersi di strumenti che giovino ad ingrandire gli oggetti diversamente colorati. Tale è il caso di certi colori composti e adoperati nell'arte pittorica, ottenuti per precipitazione simultanea dei colori componenti, ovvero preparati mediante una lunga macinatura e stemperati in veicoli appropriati, come l'acqua gommata, la colla, l'olio, ecc. La tintura dei filati e tessuti, sia per azione meccanica che per azione chimica, ci presenta pure degli esempi della stessa genere: così, se si tinge una stoffa successivamente in azzurro d'indaco, in giallo di erba guada ed in rosso di cocciniglia, si avrà il verde dopo il secondo bagno, e questo volgerà poi al bigio ed al nero, secondo la intensità delle tinte impiegate.

Quando i tre colori primitivi sono mescolati nelle volute proporzioni per farne equilibrio, per neutralizzarsi reciprocamente, si avrà il nero schietto normale, se l'uno dei tre colori è di poco predominante, il nero prenderà la tinta di quel colore (quindi il nero bruno, azzurro, giallo o rosso) il quale mescolato al bianco si sbiadisce e si fa bigio normale, o di quella tinta che predomina nel nero.

Il bigio, come abbiamo detto, può ottenersi direttamente mescolando i tre colori aventi poca intensità, e di un tono poco elevato. Degradando di molto col bianco il bigio, e mescolando i primi toni della gamma rossa con primi toni di quelle azzurra e gialla, si avrà un bigio che confina col bianco e che sarà nella gamma del bigio, e quando non si vedrà il confronto col bianco schietto si potrà prendere pel bianco stesso.

L'industria e l'economia domestica hanno già da lungo tempo messo in pratica questo principio per l'imbiancamento delle stoffe ed in ispecie dei pannilini, i quali quando escono di bucato hanno sempre una leggera tinta gialognola rossiccia (giallo più o meno arancato od isocapito) che si neutralizza mediante il colore complementare, cioè con un po' di azzurro d'oltremare o di Prussia, che si stempera nell'acqua insieme coll'amido che serve d'apparecchio. Così pratica il fabbricante di carta mescolando alla poltiglia cartacea dell'azzurro, e così fa pure il tintore per ottenere il bianco su lana o seta, già lino ad un certo punto imbiancate con bagni alcalini e coll'acido solforoso.

Se oltre alla quantità necessaria per neutralizzare la tinta gialognola delle stoffe si eccede nell'azzurro e nel violetto-azzurro, allora il bianco volgerà a questi colori, e si avranno i così detti bianco d'argento, bianco di perla (vedi BIANCO).

La conoscenza dei principii del miscuglio dei colori e dei colori complementari mostra con certezza sì al pittore che al tintore come sia possibile ricuperare ed ancorare qualsiasi tinta senza che sia d'uopo ricorrere al nero, basterà perciò che l'artista sappia precisare qual è il colore che ha sulla stoffa o già si trova applicato sul tessuto o sul quadro, e che sta ancora sulla tavolozza, e nel bagno, per sapere quale sarà il colore complementare che dovrà aggiungere per la tinta e per avere il nero.

Della conoscenza dei principii medesimi i pittori ed i tintori potranno valersi con sicurezza per lichiarare

(1) Quest'osservazione si può estendere a mucchi di fiori variamente disposti su di una stessa aiuola nei giardini.

estendo la produzione del nero ad un rompimento qualunque, non già da azione chimica, ma da semplice mescuglio di colori. Basterà per tal uopo di non mescolare colori che siano reciprocamente complementari. Così volendo ottenere un violetto mediante il mescuglio del rosso col azzurro, bisognerà che nè l'uno nè l'altro di questi colori contenga del giallo loro complementare, e, per esempio, se mancano, mescolando al azzurro del nero o del cremisi o della scarlatta di cocciniglia, il cui rosso è pastoso arancioso, cioè giallo, non si avrà che un violetto cupo, tanto più per se l'azzurro con cui si mescolano sentono già esso stesso del giallo, come avrebbero certi oltremari, azzurro di terrebbe, ecc.

Lo stesso si dica pel verde, il quale come sappiamo, si ottiene mescolando il giallo coll'azzurro in diverse proporzioni, a seconda che si desidera averlo più o meno vicino all'uno od all'altro dei componenti, che debbono essere puri d'ogni mescolanza col rosso, come tale è il caso pel giallo cromo (il giallo arancioso), per l'azzurro di Prussia e per la maggior parte degli azzurri d'oltremare.

È parimente non si potranno avere le diverse tinte di arancioso ovvero del nero che a condizione che il giallo ed il rosso con cui si producono siano puri senza mordenti di azzurro, come avviene, per es., nei diversi rossi cromo, colle lacche carminose (che contengono dell'azzurro), nel giallo di scozzese e nel cromato di piombo, i quali vengono alquanto al rosso.

Come l'abbiamo già fatto sentire più sopra, il principio del miscuglio dei colori e dei colori complementari trova pure la sua applicazione nell'industria dei tessuti a disegni colorati, come essi di lana, come nella fabbricazione degli scialli e degli arazzi all'uso dei Gobelins, e di sete operate, per vesti, per mobiglie, ecc.

Se è prova d'arte avvertire che le tinte di varie tinte e colore, applicate su di una superficie restretta e vista a certa distanza, si confondono talmente per non da produrre una sensazione unica, e abbiamo addotto fra gli altri esempi quello dei tessuti ottenuti con fili di colori diversi.

In questa lavorazione, come nell'arte tintoria e nella pittura, vi sono certi effetti che si possono scansare od ottenere più facilmente allorchè si conoscono le cause che li producono. Accennerò pur ora quelli che derivano dal miscuglio dei colori.

Abbiamo visto altrove (modi BIANCO) come si possa sbiadire o degradare un colore mediante l'aggiunta del bianco (per es., la biacca, il bianco di zinco, di barite) all'oltremare, ecc., o diluendo con molt'acqua un colore sciolto in essa. Abbene un effetto consimile si può ottenere avvicinando ad un filo colorato un filo bianco o di tinta meno elevata della stessa tinta. Se mescolino, a cagion d'esempio, due fili tinti di rosso, l'uno all'ottavo, l'altro al settimo tono, si avrà un tono intermedio, guardando ad una certa distanza. Se mescoli, d'altra parte, un filo rosso ad un altro giallo, si vedrà l'arancioso, e così coll'azzurro ed il giallo che daranno insieme il verde. Aggiungendo poi a questi due alcuni uno o due fili rossi, il verde tenderà all'olivo ed al nero, e similmente se si mescolino due fili tinti diversamente, l'uno dei quali di una tinta più o meno complementare a quella dell'altro, si avrà per risultato un terzo colore che volgerà al bruno, per es., un filo tinto di giallo verdastro unito con un filo di un azzurro alquanto violetto darà un miscuglio che parrà tinto di verde o verdoso, invece di un bel verde come sarebbe avvenuto quando i due fili fossero stati tinti di giallo e azzurro puri.

Si comprende facilmente come la conoscenza di questi principii possa tornare vantaggiosa al tintore, in quanto che gli mostra in quali condizioni dovrà lavorare per evitare o per ottenere certi effetti di colorito e d'accompagnamento nella lavorazione dei tessuti.

Applicando le norme che abbiamo indicate, è possibile di variare le tinte, i toni e le bruniture con un numero relativamente assai limitato di fili colorati.

Procedimento per determinare i colori complementari. — I colori che hanno l'abitudine, ovvero quasi direbbesi il tatto ed il sentimento dei colori, possono trovare facilmente e con certa approssimazione i colori complementari e mettersi quindi nelle condizioni più favorevoli per ottenere lo scopo, ma la maggior parte di quelli che lavorano coi colori o non ne hanno il gusto ovvero mancano di esercizio nell'apprezzamento delle tinte che hanno sott'occhio, e più ancora non sanno prevedere quali tinte risulteranno dal miscuglio di certi colori.

Egli è a questi ultimi che particolarmente abbiamo pensato scrivendo questo articolo, in cui ci siamo anzitutto proposto di facilitare l'opera di coloro che, addetti alle manifatture od ai laboratorii, non hanno avuto campo d'istruirsi nelle finche discipline.

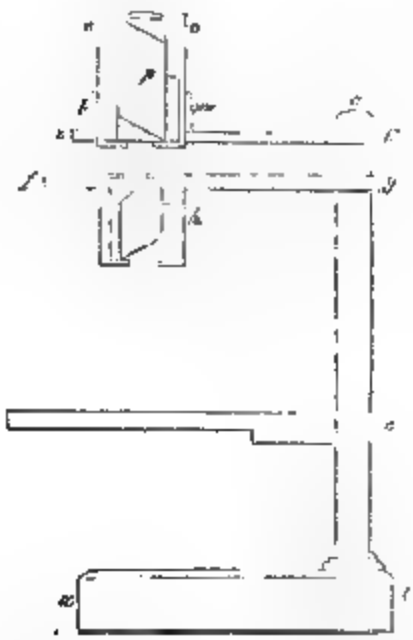
Uno dei mezzi più semplici per la determinazione dei colori complementari ci lo presenta il disco circolo cromatico del Chevreul, nel quale i colori complementari si trovano diametralmente opposti. Così, volendo sapere qual è il colore complementare del violetto-rosso, non si avrà che a guardare dalla parte opposta sullo stesso diametro, e si troverà il giallo-verde, colore complementare del violetto-rosso, così quello che mescolato, alla stessa altezza di tono, col violetto rosso produrrà il nero (vedi nelle Tavole il circolo cromatico).

Questo stesso circolo potrà indicarci come devono essere le tinte da mescolarsi per avere dei colori bruni puri. Se si avesse, per esempio, da preparare un violetto più o meno rosso od azzurro, si vedrà nel circolo che per averlo scevro dal bigio farà d'uopo

che nel miscuglio l'azzurro non si protenda al di là dell'azzurro verso il verde, ed il rosso si avanzi sull'aranciato.

Il dott. E. Brücke (prof. di fisiologia all'Università di Vienna), che si occupò in modo speciale dei colori, immaginò uno strumento per istudiare i colori complementari, a cui dà il nome di *schistoscopio* ne daremo qui la descrizione seguendo le traccie del celebre autore. Lo schistoscopio si compone essenzialmente di un sostegno verticale *abc* (fig. 132), al quale è fissata da basso in alto una tavoletta mobile attorno all'asta verticale che deve servire a sostenere

Figura 132.



l'oggetto che riflette la luce senza partirla: se si deve operare colla luce bianca, si può impiegare della carta bianca, a cagion d'esempio, una carta da visita, lucida.

L'apparecchio essendo disposto presso una finestra e parallelamente con essa, si rischiara più o meno l'oggetto, inchinando in vario senso la tavoletta.

Il medesimo sostegno porta in *fg* una tavoletta annerita, la quale presenta, per il passaggio della luce, un orifizio quadrato di 0,002 di lato, al disotto del quale è fissato un prisma di cristallo, detto di Nicol.

Superiormente vi ha un altro braccio *ik* terminato alla sua estremità da un anello a molla *lm*, il quale serve a tenere un oculare formato da un cristallo romboedrico di spato d'Islanda, le cui facce sono parallele al piano di sfaldatura del cristallo, e sulle quali si adattano dall'alto al basso dei prismi di vetro di un angolo di 18°. Disotto immediatamente alla faccia d'uscita è fissata una lente convessa. Il foco di questa lente oculare è calcolato di tal maniera, che alla distanza visuale normale le due immagini dell'orifizio quadrato di *fg* si sovrappongano esattamente. Bisogna inoltre che lo spazio libero tra *fg* e *ik* sia abbastanza largo da permettere facilmente l'introduzione di lamine di vetro di una grossezza di 0m,002 a 0m,004.

L'uso dello schistoscopio esige poi un assortimento di lamine trasparenti di gesso cristallizzato (solfato di calce nativo). Si sfalda all'uopo un cristallo il meno colorato possibile. Le lamine sono collocate fra due vetri incolori, e che aderiscono mediante un po' di vernice fatta con resina dammara.

Come porta-oggetti possono servire i vetri da microscopio, e ricoprire la lamina di gesso cristallizzato col vetro sottile quale si usa nei lavori micrografici.

È bene di avere in serbo una sufficiente quantità di lamine di gesso cristallizzato per poter produrre, all'occorrenza, un gran numero di copie complementari.

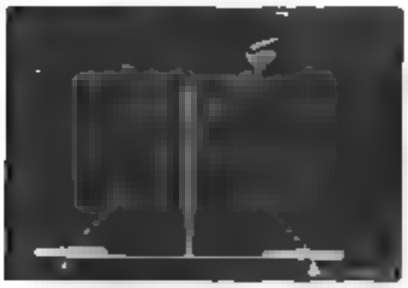
Per produrre i colori complementari collo schistoscopio basta far scorrere l'oculare *mn* nell'anello *lm* fino a che le due immagini del orificio quadrato di *gf* appariscano ben nette, allora si gira l'apparecchio *nop*, intorno al suo asse verticale, in una posizione tale che l'una delle immagini abbia il massimo splendore e l'altra sia estinta. Lo strumento è così pronto per tutte le sperienze da farsi da una stessa persona o da osservatori aventi la stessa lunghezza di vista. Si dispongono le lamine di gesso l'una dopo l'altra sull'orifizio della tavoletta *fg*, girandole attorno alla verticale per ricercare i colori più saturi, i più intensi. In questo caso le due immagini dell'orifizio appariscono colorate ciascuna del colore complementare dell'altra, e si ottiene facilmente delle coppie di colori bellissimi ed esattamente complementari.

Codesto procedimento, a detta del Brücke, è il mezzo più convenevole per acquistare un giudizio pronto ed esercitato sull'associazione dei colori complementari. Esso può servire inoltre a cercare il complemento della tinta di un corpo o di un colore. Si prova collo schistoscopio una serie di lamine di gesso fino a che si abbia trovato quella che fornisce per uno delle immagini il dato colore, quella dell'immagine vicina rappresenterà esattamente il colore complementare.

Il metodo già adoperato dal Lambert per mescolare i colori sulla retina può eziandio servire a cercare i colori complementari. È fondato sul principio della sovrapposizione delle immagini riflesse. Esso consiste semplicemente nel guardare obliquamente da *o*, attraverso una lastra di vetro disposta vertical-

mente (fig. 123), un oggetto colorato a, su sullo stesso tempo si colloca in b il colore di cui si vuole aggiungere l'effetto al primo che si trova in a, avrà

Figura 123.



veduto b per riflessione sulla superficie della lastra di vetro, e le immagini dei due colori, viste simultaneamente quando vengono a sovrapporsi, produrranno un nuovo sensazione sull'occhio che sarà il risultato del miscuglio dei due colori collocati in b e a. Così giallo ed il rosso produrranno il rancato, il rosso ed il verde produrranno il bruno, ed il bigio, ed il bianco, secondo l'intensità dei colori e la luce di cui sono illuminati. Per trovare il colore complementare di un corpo, converrà dunque porre successivamente in b diversi colori fino a che si trova quello che, visto simultaneamente ed associato al colore del corpo medesimo, produce una tinta neutra.

La sovrapposizione delle doppie immagini, che si ottengono mediante i corpi birifrangenti, ha fornito al Dove un procedimento analogo a quello del Lambert, per studiare gli effetti del miscuglio dei colori che si produce in noi per la vista simultanea di due colori. Guardando due oggetti attraverso un prisma birifrangente, ciascuno di essi presenterà due immagini del colore dell'oggetto, operando in modo che due delle diverse immagini vengano a sovrapporsi, si avrà il colore risultante dal loro miscuglio: se il risultante è bigio e bianco, è segno che i due colori sono reciprocamente complementari, se il bigio ed il bianco sono volgenti al rosso, al giallo ed all'azzurro, vuol dire che uno di questi è predominante sull'altro.

Volendo, a cagion d'esempio, cercare il colore complementare di un fiore rosso, si collocheranno vicino ad esso e successivamente diversi verdi fino a che si trova quello che produce il bigio: questo verde sarà precisamente il complementare della tinta rossa, particolare a quel fiore (1).

Il fenomeno della persistenza delle immagini ci può egualmente servire allo studio del miscuglio dei colori ed alla ricerca dei complementari, disponendo su di un cilindro, ovvero su di un disco verticale od orizzontale, o su di una trottola, due colori e facendo girare rapidamente: arriva un momento che l'occhio non può più distinguerli e riceve la sensazione di un solo colore, che sarà il risultato del miscuglio: se i due colori erano complementari, come il verde ed il rosso, si vedrà del bigio più o meno bianco.

Se si avesse, ad esempio, a determinare del rosso di cinabro, si cercherà nei verdi quello che, messo a girare su disco, sul cilindro o sulla trottola (2) insieme col rosso, produce più perfettamente il bigio; e così dicasi dell'azzurro di indaco e d'oltremare, per quali converrà cercare tra gli aranciati più o meno gialli questi che sulle stesse circostanze produrranno il bigio.

In questa determinazione bisogna tener conto dei rapporti di superficie che si richiedono per la contribuzione dei singoli colori, così, a cagion di esempio, volendo produrre il bigio col disco in rotazione col cinabro, si trova che bisogna aggiungere a 2/3 di questo 1/3 del colore verde-azzurro complementare ottenuto col verde-smeraldo (3) o azzurro d'oltremare.

(1) Nelle piante, come nei fiori, l'abbiamo sperimentato più volte, si osservano effetti di miscugli di colori contenuti in diverse parti della pianta medesima. Talora i colori così accordati sono complementari, e può predominare il bruno. Se sovrapponga, a cagion d'esempio, mediante l'uno dei metodi indicati, il colore rosso dei petali del geranio col verde delle sue foglie, e si avrà il bruno che è incontro particolarmente nelle foglie di alcune varietà rosate. In altri casi è il verde delle foglie che si aggiunge al colore dei petali del fiore e produce un quarto delle varietà variegatissime. Tal altra volta si dubbio che una parte del colore che doveva essere destinato al fiore si è sparso sulle foglie e le ha tinte di un colore scuro risultato del miscuglio del verde delle foglie col colore rosso dei petali: esempio le foglie del perilla nankinensis, che sono di un bruno rosso violetto intenso, con fiorellini di color rosso violetto chiaro. Guidati da questa supposizione, parecchi anni or sono, LEO mirò ricerca a separare fardamente la materia colorante rosso solubile nell'acido acetico delle foglie di perilla che avevano preso nel giardino di Kew presso Londra (Armandeau).

(2) Maxwell ha descritto una trottola cromatica da lui immaginata per la ricerca dei colori complementari e per la classificazione dei colori (vedi *Atti della Società Reale di Edimburgo* 1854-55).

Si modificarono in varie maniere questa trottola, e sui dischi sono diversi, come quelli di giro-cromoscopio e di trottola cromatica, con cui si possono fare parecchie curiose sperienze per dimostrare i fenomeni risultanti dal miscuglio e contrasto dei colori. Armandeau.

(3) Si intende qui il verde di cobalto che si adopera

COLORI (CONTRASTO DEI) (*chim. tecn.*) — Ad un grado diverso, si può dire che quasi tutti hanno il sentimento del contrasto dei colori, chi più, chi meno, ciascuno vi saprà dire quali sono le tinte che reciprocamente si danno maggior risalto se avvicinate, quali sono quelle che può armonizzare tra di loro. L'apprezzamento di questi effetti di contrasto rapporto al bello potrà differire d'alquanto tra i diversi individui, perchè, come si è detto, *non bisogna punto discutere sul gusto e sui colori*; ma però la gran maggioranza è d'accordo nel ammettere quasi esclusivamente certi principi di proporzione, di contrasto, di armonia dei colori. Questi istinti le pongono in massimo grado i popoli orientali, forse in ciò favoriti dal limpido cielo e dalla splendida natura che li circonda, talora le possedettero i grandi artisti, e oggidì ancora si ammirano quei capolavori di colorito che resero celebri i nomi di A. Mantegna, di Leonardo da Vinci, del Perugino, di Raffaello, di Tiziano, di Correggio, di Paolo Veronese, del Tintoretto, e quelli di Velazquez, di Murillo, di Rubens, di Rembrandt, di Claudio il Lorenese, di Poussin e di altri più moderni della scuola francese, inglese ed inglese, come i Gros, i Delacroix, i Prudhon, i Willis, i Roberts, i Turner, i Lankester, i Redgrave, i Lorenlous ed i Haxes, gli Eastlake ed i Maitrady. È gusto istintivo, ed è istintivo delle cose naturali? Il fatto sta che nelle opere più pregiate dei pittori e musaicisti, come nei più bei lavori di tessitura e stampa, e perfino nel giardinaggio, vediamo messi in pratica i principi di contrasto e di armonia dei colori, a cui gli esseri organizzati medesimi, animali e piante, si direbbe hanno essi pure a priori ubbidito.

Già da assai tempo alcuni dei pittori più celebri, come Cennini e Leonardo, indicarono nei loro scritti l'associazione di certi colori, come quella del giallo coll'azzurro e col violetto, del rosso col verde, ed accennarono a qualche effetto di contrasto, ma senza rendersi ragione del perchè di questo effetto che avevano osservato. Più tardi, illustri scienziati e poeti, come Buffon, Goethe, Scherfer, Fresnel, Darwin, Rumford e Prevost, si occuparono di tali fenomeni di contrasto, ma li fecero in modo isolato e senza quel metodo di sperienze comparative che sarebbe stato necessario per scoprire i principi che reggono i fenomeni medesimi, e però non si poterono parlare con abbastanza precisione e chiarezza. Era riservato al Chevreul di coordinare i diversi fatti che si conoscevano con altri molti che riuscì a scoprire, e le relazioni che esistevano tra di loro, e stabilire i principi che li reggono. Esso cominciò la pubblicazione dei suoi studi nel 1828, che completò dieci anni dopo in un opera che intitolò *Della legge sul contrasto dei colori e delle sue applicazioni*, opera che produsse un reale incremento in tutte le arti decorative e che può essere presa a guida anche da coloro che si iniziano allo studio delle scienze sperimentali, e vogliono conoscere un metodo per procedere alla ricerca del bello e del vero.

In questa nostra breve scritta cercheremo di riporre con forma semplice la dottrina del Chevreul, avvalorandola all'uopo con alcune nostre osservazioni ed esperienze e con quelle di altri che lavorarono dopo nella via tracciata dal nostro illustre maestro.

Il principio del contrasto simultaneo dei colori è, si può dire, inverso e diametralmente opposto a quello del loro mescuglio. Infatti mentre l'azzurro e il rosso mescolati producono il violetto, una superficie rossa avvicinata o parzialmente sovrapposta ad una azzurra pare più arrossita, e ad un tempo l'azzurro sembrerà più verdastro, insomma, mentre mescolando il giallo e l'azzurro si ha il verde, mettendo vicino due lisle di carta o di stoffa di questi stessi colori si avrà un effetto contrario, cioè l'azzurro apparirà più violaceo ed il giallo più arancato!(1) (vedi le Tavole che rappresentano gli effetti di contrasto di colori).

Il fenomeno del cambiamento di colore per effetto di contrasto è più sensibile lungo la parte contigua delle due liste diversamente colorate, per modo che l'occhio vede come una gradazione di tinta dalla linea di contatto alla parte più lontana. Effetti analoghi si osserveranno per superficie circolari.

Se ad una delle due superficie diversamente colorate si sostituisce un colore neutro, come il bigio, il nero od il bianco, questi sembreranno tingersi del colore complementare o quello della superficie a cui si trovano avvicinati.

Si osservi per qualche tempo il disegno bigio stampato su fondi diversamente colorati (vedi la Tavola dei colori prodotti per effetto di contrasto), esso apparirà variopinto, per modo che quello che si trova su campo verde sembrerà bigio-rosso (2).

---

scaldando per 20 ore un mescuglio di 1 parte di zucchero di cebulla con 2 di bicarbonato di potassa e 3 di allume.

(1) Leonardo da Vinci aveva visto in modo questi effetti quando scriveva: « Dei colori di egual perfezione, quello si dimostrerà di maggior eccellenza che fa vedere la compagnia del color certo contrario, ed il nero col bianco, benchè nè l'uno nè l'altro sia colore: azzurro e giallo, verde e rosso, perchè ogni colore si conosce meglio nel suo contrario che nel suo simile, come l'oscuro nel chiaro, il chiaro nell'oscuro ».

(2) Perchè sollecitato dal complementare del verde, cioè il rosso.

su campo *rosso* sembrerà *bigio-verde* (1)
» *arancialo* » *bigio-azzurro* (2)
» *giallo* » *bigio-violaceo* (3).
» *azzurro* » *bigio arancioto* (4)
» *violetto* » *bigio-giallo* o *verdastro* (5).

Eppure questo disegno, identico nella forma, lo è anche nel colore: esso è prodotto colle stesse bigio (6).

Per provare la verità di quest'asserzione non vi ha che a coprire il fondo con una carta che porti intagliato il disegno. Applicato successivamente sui diversi scompartimenti di colore diverso, il bigio ci si presenta eguale d'intensità e di colore.

L'esperienza può farsi in altro modo forse più conveniente per un corso pubblico, e che abbiamo sempre veduto far molto senso negli spettatori.

Si taglino dalla stessa carta bigia (7), colle forbici od altro strumento, sei disegni in maniera che riescano più frastagliati al possibile, si collochino separatamente sui fondi diversamente colorati come nella precedente esperienza, e si osserveranno gli stessi cambiamenti di colore: per provare che sono assolutamente identici basterà sollevarli alquanto dal fondo e paragonarli tra loro (8). Si possono ripetere le stesse sperienze con disegni bianchi o neri, i quali, sebbene in minor grado del bigio, si tingeranno del colore complementare del fondo su cui si collocano.

Il bigio però è quello che meglio d'ogni altro mette in evidenza il colore complementare del fondo, e pertanto conviene meglio per la dimostrazione. La qual cosa deriva da ciò che, mentre per gli altri colori il complementare del disegno si mescola col complementare del fondo per produrre un altro colore, pel bigio invece, tuttochè succeda la stessa cosa, la sua tinta complementare è quasi nulla, e però si colora di quella del fondo.

Il bigio conviene poi meglio del bianco e del nero, perciocchè la tinta complementare del colore che serve di fondo al bigio essendo assai leggera, non è visibile quando le superficie riflettono troppa luce bianca, o quando non ne riflettono abbastanza, come nel nero e ciò massime quando il colore complementare del fondo è poco luminoso, come l'azzurro). Ora il bigio, che si trova appunto tra il bianco e il nero, riflette la quantità di luce bianca conveniente perchè sia percepita la sensazione della tinta complementare del fondo.

Contrasto dei toni.

Nello studio del contrasto e dell'armonia dei colori bisogna non solo prendere in considerazione la diversità delle tinte, ma eziandio la loro intensità od il loro valore numerico che hanno ne le gamme colorate, ed, in altri termini, la loro altezza di tono.

Quando, a caggio d'esempio, si osservano due tinte d'intensità diversa, quella di tono più elevato od intenso pare più cupa che non lo è realmente, per lo contrario, quella più chiara pare più sbiadita ancora che in verità non lo sia. Si può dimostrare in modo comparativo il contrasto di tono con diverse sperienze, tra cui sceglieremo le seguenti.

Da due fogli di carta tinti collo stesso bigio ma d'intensità differente si taglino due liste per ciascuno della stessa dimensione, e due delle quattro, cioè una A di bigio intenso ed un'altra B del bigio chiaro, siano messe in contiguità su di un foglio di carta bianca o su di una tela, in altra parte si collochino a certa distanza le due liste rimanenti di bigio intenso A' e bigio chiaro B' ad una certa distanza da A e B, come è indicato nella Tavola del contrasto dei toni per uno stesso bigio.

Ecco ciò che si osserva guardando comparativamente a due a due le quattro liste di carta bigia: A, cioè la lista di carta bigia più intensa che si trova contigua a B, sembrerà più intensa di A', mentre B sarà come divenuta più chiara di B', il fenomeno è più sensibile nelle parti più vicine, in modo che ci pare di vedere una sfumatura in senso inverso nelle due liste contigue (9).

---

(1) Perchè influenzato dal complementare del rosso, cioè il verde.

(2) Perchè influenzato dal complementare dell'arancioto, cioè l'azzurro.

(3) Perchè influenzato dal complementare del giallo, cioè il violetto.

(4) Perchè influenzato dal complementare dell'azzurro, cioè l'arancioto.

(5) Perchè influenzato dal complementare del violetto, cioè il giallo.

(6) La cornice, che abbiamo messo attorno, è pure di un bigio identico a quello dei disegni su campo di colore diverso.

(7) Che si può preparare con miscuglio di bianco di zinco, di baryta, di piombo, di calce e nero di fumo. (A.)

(8) Per una scuola sarà bene che i disegni siano incollati sul fondo, riservandone però una porzione da potersi interporre un pezzo della stessa carta bigia per isolare il disegno dal fondo colorato e impedire così l'effetto di contrasto. (A.)

(9) Sembra che Leonardo avesse scorto in qualche modo il fenomeno del contrasto di tono, come appare non solo da qualcuno dei suoi aforismi, ma da brani dei suoi scritti. Così quando dice: « Dico che il bianco che termina con l'oscuro fa che in esso termine oscuro pare più nero, ed il bianco pare più candido ». Da queste citazioni si vede di quale interesse sarebbe un commento

La stessa esperienza può ripetersi per due toni diversi di uno stesso colore, così, per esempio, se dividiamo in due parti eguali due pezzi di carta rossa, l'uno di una tinta più intensa dell'altra, e si mettano vicino una delle due metà a tono più chiaro con un'altra metà di tono più intenso, e si vedrà che (comparativamente ai due tinte simili che si tengono lontane) cambieranno di tono (vedi la Tavola del contrasto dei toni per uno stesso colore), il più intenso s'incupirà maggiormente mentre quello più chiaro si farà più sbiadito. Si osserverà inoltre qui, come per lo innanzi, che il fenomeno è più apparente nelle parti più vicine, in modo da presentare digradazioni di colore in senso inverso (vedi le Tavole dimostrative degli effetti di contrasto di toni o d'intensità).

Quando invece di due soli toni diversi si operi mente su di un maggior numero, come sito e direi tutti distinti di uno stesso colore e di legio fatto nello stesso modo (1), allora si osserverà (vedi nelle Tavole dimostrative del contrasto dei toni) che le diverse tinte, invece di presentare una superficie di tinta uniforme (come presentano allorchè sono le une discoste dalle altre), ci sembrano degradate ed ombreggiate, ma in modo che mentre le estreme 1 e 8 le sono da una sola parte, cioè per la contiguità dell'orlo 1 a con b b della seconda tinta, come nell'esperienza precedente, quelle intermedie, cioè 2, 3, 4, 5, 6, 7, si presentano come se fossero scaglate, poichè il contrasto ha luogo per le due parti. Nell'una, quella che si trova in contiguità colla tinta più chiara che sta a sinistra, parrà più oscura, dall'altra invece, in cui si trova contigua ad una tinta di tono più elevato, più saturo, perderà come della sua intensità e sembrerà più chiara. Si prova che ciascheduna tinta è tinta uniformemente, cioè non è ombreggiata, coprendo le contigue, cioè quelle che producevano l'effetto di contrasto di tono.

Si comprende a prima giunta i subiti dello studio di questi effetti di contrasto di tono per tutti quelli che, come il pittore e il tessitore, devono riprodurre un dato oggetto. Supponiamo, a cagion d'esempio, che si abbiano da copiare le sei zone che abbiamo figurate di tono diverso, ma ciascuna di una tinta uniforme. Il pittore, non conoscendo la legge del contrasto dei toni, sarà indotto ad incupire maggiormente ciascuna zona a sinistra secondo le linee a a ed a sbiadirle a destra in b b, quando venisse poi a metterle a una accanto all'altra, come nella Tavola già citata, l'effetto di contrasto sarebbe quindi moltiplicato e la copia non riescirebbe esatta.

La difficoltà riescirebbe anche maggiore per l'artista tessitore di arazzi, il quale, invece d'impiegare non più di dieci tinte per cent fili da tingere, ne adoperebbe il doppio per ottenere poi un lavoro sbagliato, difficile per lui più che al pittore da ammendare, poichè questi potrà correggerlo alla meglio degradando più o meno le tinte sul quadro stesso, mentre il tessitore sarà obbligato di disfare l'opera sua per sostituire altri fili a quelli prima adoperati.

L'artista deve tener conto del contrasto dei toni nel dipingere le carnagioni ed il vestiario delle figure, egli deve sapere, per esempio, che le stoffe di color rosso tendono ad abbattere l'incarnata della pelle, che il bianco dei tessuti tende ad imbrunirla (2) (vedi *Applicazioni del contrasto alla toletta e vestiario* a pag. 815). I pittori, che conoscono la legge del contrasto dei toni, eviteranno di mettere nello stesso piano d'un quadro delle figure vestite di toni diversi di ugual colore, perchè sanno che quella le quali portano un abbigliamento di tono più intenso fanno parere le altre come vestite di abiti leggeri e sbiaditi.

Tutti sanno che un *tout-de-même*, cioè un abito, un panciotto ed un paio di pantaloni di stoffa uguale non possono essere portati insieme se non nuovi, poichè dopo qualche tempo l'uno e l'altro, sia per l'uso maggiore o perchè più esposto, perde d'intensità e allora la differenza appare maggiore di quella che realmente esiste, a causa dell'effetto del contrasto, per cui la parte più intensa sembra tale più che non sia, e reciprocamente la più sbiadita.

Non è solo per le diverse parti di un abbiglia-

de, trattato della pittura al punto di vista dei colori. Vedremo se e non sarà possibile il farlo. (A.)

(1) Per preparare le sei tinte coi toni gradatamente crescenti si comincerà col dare a tutta una tinta uniforme dello stesso colore o dello stesso legno; questa potrà darsi, a cagion d'esempio, con miste di bianco di zinco e nero di fumo, od anche con inchiostro cinese stemperato nell'acqua; quindi le tinte 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ne riceveranno una seconda sembrante uniforme, poi le tinte 3, 4, 5, 6, 7, 8 una terza, e così fino all'ultima, che ne avrà ricevute otto. (A.)

(2) Alcuni pittori di scuole italiane, e più poi alcuni stranieri, hanno dipinto con toni più intensi i tessuti bianchi che non le carnagioni vicine, e nondimeno i tessuti medesimi sembrano bianchi. Ciò avviene grazie alle forti pennellate di tinte scure ed alla intensità di colore di oggetti vicini che formavano contrasto di tono. Il pittore non potendo coll'arte riprodurre gli effetti naturali di luce, deve congegnare, per simularli, gli effetti di contrasto; così, trattandosi di figurare le pareti di un chiostro o di una casa battuta dal sole, esso ricoverà assai più la parete illuminata ed imbrunirà maggiormente quella che sta all'ombra nelle parti fra loro contigue. Diremo a suo tempo, parlando delle applicazioni del contrasto dei colori, della influenza che questa può esercitare sugli effetti del contrasto di tono. (A.)

mente, ma per una di esse che si possono fare queste osservazioni. Così avvenne a noi medesimi di farla più d'una volta per abiti tinti di azzurro scuro con poco indaco e molto azzurro d'anilina, e per altri tinti in bruno di carciù e di anilina, che, portate nelle state in luoghi elevati delle nostre colline, sbiadirono in breve tempo per l'azione viva dei raggi solari. La degradazione del colore si produce in tutte le parti superiori che sono più direttamente sottoposte all'azione simultanea degli agenti atmosferici. Così la parte superiore delle maniche aveva perduto di alcuni toni di una gamma relativamente all'inferiore, ma sembrava averne perduto di più quando si guardavano avvicinate, e ciò per effetto del contrasto di tono.

Egli è per lo stesso effetto che le rappezzature di abiti usati colla stessa stoffa nuova si vedono assai più che talora non dovrebbero realmente vedersi, massime nelle linee di contiguità, quindi noi consiglieremo di sbiadire d'alquanto con lavatura ed esposizione al sole la parte nuova specialmente dove dovrà trovarsi a contatto colla stessa già usata.

Il principio del contrasto dei toni può ancora essere dimostrato sperimentalmente mediante il disco girante o colla trottola di Maxwell, di Gorham, ecc. A tal uopo si applichi sul uno dei due strumenti un pezzo tondo di carta nera, circondato da un anello metà bianco e metà nero, indi si metta in rotazione, e si vedrà un anello bigio chiaro su fondo nero. Si ripeta poi l'esperimento con lo stesso anello bianco e nero, ma sostituendo della carta bianca alla carta nera che vi era circoscritta, facendo girare come prima, vedremo un anello bigio su fondo bianco, colla differenza che il bigio ci sembrerà ben più intenso che non quando era su fondo nero.

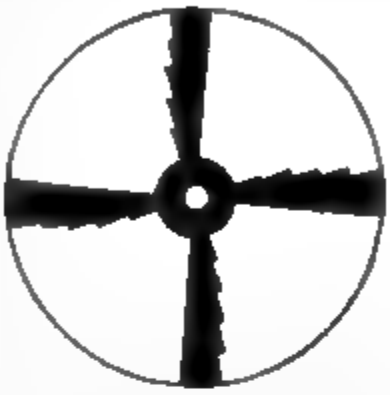
Helmholtz, Brücke e Mach hanno fatto diverse esperienze sul contrasto dei toni mediante apparecchi giranti. Citeremo tra gli altri il disco su cui Helmholtz figurò una croce dentata nera su campo bianco (fig. 134). Imprimendo un movimento rotatorio abbastanza rapido, per la disposizione dei denti parrebbe che si dovesse vedere un sistema di anelli bigi di crescente intensità partendo dal centro alla periferia, ogni anello avente su tutta la sua superficie la stessa luce, l'esperienza invece dimostra il contrario. Tutti gli anelli sono sensibilmente più intensi nelle parti che corrispondono alla punta dei denti neri, e più sbiaditi in quelle dei denti bianchi (1).

(1) Alcuni hanno avuto il pensiero di fotografare queste disposizioni in movimento per vedere se le immagini presentavano effetti simili. Mach, che riprodusse fotograficamente quella del disco di Helmholtz, trovò che sulla medesima si vedono eziandio le apparenti differenze che abbiamo menzionate. (A.)

Fenomeni analoghi si osservano sostituendo al nero ed al bianco due toni diversi di uno stesso colore.

Quando, invece di due toni dello stesso colore, si dispongono due colori diversi, allora si producono

Figura 134.



nelle parti più contigue degli effetti di contrasto di colore, simili a quelli già accennati. Questi effetti di contrasto reciproco sono diminuiti di molto se s'interpongono tra i due toni e colori due finissime linee nere o bigie che servono come di limite o di contorno ai varii toni od ai colori.

Se le linee di limite, o cornici, sono di una certa lunghezza, come nelle cornici di un disegno di un quadro, si producono effetti di contrasto di tono e di colore. Così, un disegno a matita, una litografia od un'incisione, circondati da un solo tono o da una cornice nera, sembrano alquanto più digradati, massime nelle parti che sono contigue. Quando le cornici sono diversamente colorate, allora il disegno o la litografia riceve l'influenza della tinta che è complementare di quella della cornice.

Così se la cornice è dorata o giallo-rancio, il disegno bigio e nero sembrerà prendere una tinta azzurrognola, se la cornice è violetta, il disegno volgerà al giallo; quando la cornice è azzurra la litografia o incisione prenderà una tinta arancciata (2), e rosagna, quando la cornice è verde, e così per gli altri colori, a norma di quanto abbiamo già detto trattando del contrasto dei colori.

Gli effetti del contrasto dei colori dovuti al colore della cornice o dei contorni sono più sensibili alla luce diffusa che alla luce viva.

Quando la luce che illumina il quadro è più in-

(2) Questa tinta arancciata complementare dell'azzurro, mescolata col nero bruno dell'inchiostro litografico, produce un effetto armonico particolare su tutto il disegno, che lo fa parere fatto con seppia su carta cinese. (A.)

tenue, la tinta dovuta al contrasto è meno visibile, ma i bianchi diventano generalmente più puri.

Contrasto successivo dei toni e dei colori.

Finora ci siamo solo occupati delle modificazioni delle tinte che appariscono quando si vedono simultaneamente due colori, ora prenderemo a considerare i fenomeni che si osservano quando, dopo aver guardato per qualche tempo un colore, l'occhio si rivolga successivamente ad altri oggetti bianchi, neri o variopinti.

Generalmente si può dire che gli oggetti veduti in modo successivo ad altri oggetti colorati riescono per noi come influenzati dall'immagine e dal colore complementare di questi oggetti medesimi.

Se l'oggetto è bianco, o è una tinta neutra, potrà parere tinto del colore che è complementare di quello che si è prima fissato, se invece è colorato, esso ci sembrerà di una tinta risultante dal miscuglio del colore dell'oggetto stesso con quello del colore complementare che innanzi si era veduto.

Facciamoci a fissare, a cagion d'esempio, un piccolo quadrato od altra figura di carta bianca su di un fondo nero, secondo il principio del contrasto di tono che già conosciamo, esso ci sembrerà più bianco che non ci pareva dapprima. Dopo qualche tempo portiamo il nostro sguardo dal quadrato bianco esclusivamente sul fondo nero, e allora vedremo l'immagine d'un quadrato di superficie eguale a quella del quadrato bianco, la quale, invece di essere più lumeggiata di quella del fondo, ci pare più scura. Allorchè guardiamo per alcuni minuti un piccolo quadrato, od altra figura di carta tinta, collocata su di fondo bianco, vediamo (a norma del principio del contrasto simultaneo dei colori) la figura medesima come orlata di un colore diverso che si dipinge a guisa di aureola sul fondo bianco; così, se la figura è verde, mostrerà un orlo rosso, se azzurra, sarà orlata di arancione, e così via discorrendo, come già si disse più innanzi (1).

Ma se, dopo aver fissato per qualche tempo un quadrato, tinto di colore azzurro su fondo bianco, per esempio, si porta lo sguardo solo sul fondo bianco, si vedrà l'immagine del quadrato di colore arancione.

Ripetendo la stessa esperienza con una figura tinta di arancione, l'immagine che si vedrà successivamente sul fondo bianco ci sembrerà di colore azzurro, e così per figure di altri colori che, dopo averle fissate, daranno successivamente sul fondo bianco un'immagine del colore complementare.

Sostituendo al fondo bianco un fondo colorato, si vedrà il quadrato di un colore che sarà quello del miscuglio del colore complementare di questo con quello del fondo.

Se, dopo aver guardato un quadrato tinto di un colore diverso da quello del fondo, si volge lo sguardo su di un fondo bianco, si vedrà l'immagine del quadrato di un colore, come risultante dal miscuglio dei colori complementari del quadrato e del fondo colorato.

Così, se, dopo aver fissato per un tempo sufficiente un quadrato rosso su di un fondo giallo, si guarda su di un fondo bianco, si scorge l'immagine di un quadrato verde su di un fondo violetto.

I fenomeni che abbiamo fin qui accennati, i quali abbiamo compresi nel contrasto successivo, sono alquanto più difficili da osservare che non quelli che appartengono al contrasto simultaneo e di cui si è prima parlato.

Per agevolare la produzione più netta del fenomeno di contrasto successivo, gioverà talora chiudere un occhio e guardare fisso coll'altro il colore fino a che comincia ad incupire. Converrà eziandio provare alternativamente, e dopo certo tempo, coll'occhio destro e sinistro. Ciò servirà eziandio ad assicurarsi della differenza di sensibilità che per avventura i due occhi potessero avere (2).

Quando non si avesse la pazienza di ripetere le esperienze che abbiamo qui sopra riportate, si potranno eseguire le seguenti, che saranno già di per sè valevoli a provarci l'esistenza del principio del contrasto successivo nell'osservazione delle cose, ed in ispecie in quelle attinenti alle arti decorative.

Si guardi per alcuni minuti un foglio di carta od una stoffa tinta di verde: gli occhi avranno la tendenza a vedere il colore complementare del verde, cioè il rosso, ed a questo colore ci sembreranno volgere gli oggetti di tinta neutra. Se poi si viene successivamente a guardare della carta, della stoffa o delle pelli tinte di giallo, esse sembreranno arancione, la causa dell'attendere acquistata dall'occhio di vedere il verde che si era prima fissato.

Se, invece di una stoffa o pelle verde, si ne fanno guardare prima una rossa, poi una gialla, questa ci parrebbe verdastra.

Guardando prima una stoffa verde, poi una azzurra, questa ci sembrerà volgere all'azzurro violaceo.

(1) L'esperienza riesce meglio col verde, quando sia brillante come quello di Schweinfurth. Si può più ben dare abbastanza evidenza col mezzo di una semplice carta da lettere tinta in verde. (A.)

(2) Chiudendo l'occhio a cui si è reso sensibile il fenomeno di contrasto e guardando coll'altro, si vedono a tutta prima le cose nello stato naturale, cioè diverse da quelle che si scorgevano coll'occhio che si è chiuso; ora, se si riapre quest'ultimo, si torna a vedere il fenomeno

prima, non si vedrà modificata la verde che in quelle parti ove le due figure coincidono, quindi ne risulterà in apparenza una disuguaglianza di tinta.

Conseguenze ed applicazioni dei principii del contrasto dei toni e dei colori.

Da quanto siamo venuti esponendo sul contrasto simultaneo e successivo dei colori e dei toni possiamo trarre diverse conseguenze, riducibili a principii fecondi di applicazioni nelle arti ed industrie.

Contrasto dei toni.

a) Quando si stendono in modo uniforme due tinte diversamente intense dello stesso colore, si prendono due sfumature in senso inverso, si ha, come dicesi, un effetto di chiaroscuro, e di tal maniera che la tinta più intensa va digradando dalla linea più contigua alla tinta più chiara, mentre la più chiara è più digradata nella parte che tocca la tinta più intensa, ed aumenta a poco a poco d'intensità a misura che si scosta dall'altra fino al margine opposto.

b) Quando si mettono due colori diversi di tinta e d'intensità, il più intenso digrada il più chiaro facendosi esso medesimo più intenso. Nello stesso tempo vi ha un cambiamento di tinta in ambedue i colori, specialmente sensibile nel più chiaro. L'effetto di contrasto di tono può in alcuni casi superare affattamente quello dovuto al contrasto di colore, da rendere quest'ultimo poco sensibile (1).

c) Allorchè si mette del bianco presso un colore si ha un aumento d'intensità nel colore medesimo, per lo contrario, mettendo del nero si ha una digradazione di tono, tanto il bianco che il nero si colorano leggermente del colore complementare di quello a cui sono avvicinati.

d) Il bigio messo vicino ad un colore gli comunica maggior brio, apparendo esso medesimo leggermente del colore complementare di quello presso cui venne collocato (2).

Applicazioni degli effetti di contrasto.

Tuttochè gli esempi che abbiamo addotti, trattando dei varii generi di contrasto, siano quasi sufficienti a far sentire l'importanza dei principii del contrasto, non crediamo fuor di proposito farla emergere maggiormente con una rapida corsa in alcune arti in cui essi trovano più frequente applicazione.

Applicazione dei principii del contrasto al vestiario ed alla toletta.

Prenderemo prima e più particolarmente in considerazione l'abbigliamento della donna, poichè questo contribuisce a rilevare la bellezza, che, per quanto si dica, nella nostra società costituisce uno dei principii elementi che la fanno ricercata.

Cominciamo dall'osservare gli effetti di contrasto che si possono verificare indipendentemente dagli abiti e dalla toletta.

Nelle brune abbiamo spesso un forte contrasto di tono tra il nero dei capelli, delle ciglia, sopraciglia e degli occhi col bianco della carnagione, poi un contrasto meno spiccato dalle stesse genere tra il rosso delle guancie e quello delle parti contigue di colore rosso più sbiadito, abbiamo inoltre un contrasto di colore tra il rosso medesimo delle guancie ed il nero della capigliatura.

Nelle donne di capelli biondi si ha parimente un contrasto di tono, ma non così manifesto, tra il colore dei capelli, palpebre e sopraciglia (che sono di color aranciato chiaro, più o meno giallo ed alquanto imbrunito) col rosso pallido della pelle. La capigliatura forma poi un contrasto di colori complementari cogli occhi azzurri.

I colori che meglio convengono per dare maggior risalto alle capigliature sono quelli che producono un effetto gradevole di contrasto.

Questo contrasto può essere ottenuto o con colori somiglianti o mediante i colori complementari. Perciò ai capelli neri stanno bene i nastri bigi che danno maggior intensità al nero, e convengono pure i nastri o fiori di color rosso aranciato o giallo, i quali aggiungono l'effetto dei loro complementari (l'azzurro

(1) Supponiamo un violetto chiaro messo accanto ad un aranciato o ad un giallo, questi ricevono l'influenza del giallo complementare del violetto, acquistano maggior vivacità e diventano più appariscenti. Non così succederebbe con un violetto molto intenso, allora la digradazione del giallo, dovuta al contrasto di tono, sarebbe tale da neutralizzare il contrasto di colore anzi, come si sa, il giallo perdendo d'intensità pare volgere alquanto al rossiccio, e così l'aranciato al giallo. (A.)

(2) Quando, a cagion d'esempio, nelle industrie delle tele stampate, della carta per tappezzerie, o nell'arte pittorica si avesse da imitare un bigio, che nel modello si trovasse accanto ad un colore schietto, un verde, un violetto, un azzurro, ecc., i quali, come si sa, conferiscono al bigio la tinta del loro complementare, il rosso, il giallo o l'aranciato, invece di cercare di riprodurre la tinta apparente del bigio, aggiungendo alquanto di questi colori, non si avrà che ad adoperare il bigio schietto e metterlo vicino ai colori che svilupperanno apparentemente nel bigio i loro colori complementari (vedi la Tavola dei colori prodotti per effetto di contrasto). (A.)

verde ed il violetto ai capelli neri, sovente alquanto rossigni.

L'*azzurro celeste* è quello che meglio contrasta coi capelli di colore arancioto chiaro più o meno screpito, i quali, come abbiamo detto, armonizzano per contrasto di tinte vicine colla carnagione nelle donne bionde.

Il *colore azzurro*, che cotanto favorisce la capigliatura e la carnagione delle bionde, non convenne alle brune, le quali hanno per lo più una tinta già troppo volgente all'arancioto.

Sebbene non si possa consigliare un tal colore alle brune, tuttavolta accorrono contrasti gradevolmente cogli abbigliamenti di colore arancioto che sono favorevoli alle carnagioni del medesimo colore, si potrà usare l'azzurro per acciatture di abiti avendo cura di far sì che rimanga sempre ad una certa distanza dalla pelle, a meno che quella sia piuttosto bianca o leggermente rosea.

Il *colore rosso* ed il rosso vuol essere adoperato con precauzione, poichè tende a volere del suo complementare (il verde) la carnagione. Quello che potemmo maggiormente dalla vicinanza di questo colore sono le bionde di carnagione bianco-rosea o leggermente arancioto, esso si adatta meglio alle brune e con rilievo il nero della capigliatura, e quando il rosso è intenso è pur favorevole alle brune di pelle scorchiamente vermiglio ed screpita, poichè agisce allora per contrasto di tono e ne attenua il colore.

Nella maggior parte dei casi però conviene separare il rosso con guarnizioni di altri colori, e sommamente col bianco, col nero, o col bigio. Si può altresì ricorrere con vantaggio a pizzi, merletti bianchi, i quali, come abbiamo già accennato, producono del bigio pel mescuglio dei fili bianchi che riflettono la luce e degli intervalli che la assorbono, producendo dell'ombra, cioè del nero.

I cappellini color di rosa, quando siano brevi o portati in modo che il davanti della capigliatura sia scoperto, possono convenire, tanto più se guarniti di piume bianche, o di fiori bianchi insieme colle loro foglie di color verde.

Il *giallo* conviene alle brune e generalmente a tutte le carnagioni alquanto gialognole o di una tinta volgente all'arancioto, esso tende ad imbiancarle per contrasto di tono, e neutralizza il giallo mediante il suo complementare il violetto. Lo stesso colore è atto a dar risalto alle capigliature nere e bruno-nere, i cappellini gialli possono guarnirsi leggermente di nastri piume o fiori di color violetto.

Le donne di capelli biondi e di carnagione bianca fanno bene a non valersi del giallo, tanto negli abiti quanto nelle guarnizioni della capigliatura, perchè questo colore tende a dar violetto, poco favorevole alla pallidezza della pelle.

L'*arancioto* si adatta meno del giallo alle brune, poichè, per cagione del suo complementare, l'azzurro comunica del verde alle carnagioni gialognole. Conviene alquanto di più alle pelli di colore leggermente arancioto che le impoverisce. Questo colore è altresì, come il rosso, è troppo spiccato per essere adoperato negli abiti di uso comune, e essi gli meglio convenne quando sia screpito con nero e coll'aggiunta dell'azzurro, per modo da avere i colori così detti di camoscio, muskio, avana, Bismark, ecc.

All'arancioto più o meno screpito vanno assai bene le guarnizioni azzurre o di violetto azzurro.

Uno dei colori i meno favorevoli alle carnagioni del tipo bionde come del bruno è il *violetto*, poichè, a cagione del suo complementare tende a cammuccare del giallo più o meno verdognolo alla pelle. Siccome però il violetto è colore assai piacevole negli abbigliamenti e nelle guarnizioni della capigliatura, quando si voglia adoperare sarà bene d'interporre tra la carnagione ed il vestiario od un colore neutro, ed in ispecie il nero, ovvero del giallo, a seconda che si tratta di bionde o di brune.

Il *verde* e specialmente quello di un tono poco elevato, è favorevole alle carnagioni bianche, alle quali conferisce una tinta rosea, per lo contrario non convenne alle persone che hanno già naturalmente la pelle d'una tinta scorchiamente vermiglio o di colore arancioto.

Quando quelle stesse persone vogliono far uso di abbigliamenti od acconciature di color verde, dovranno intercalare tra la stoffa e la carnagione un colore neutro od un altro colore che loro sia favorevole.

Le guarnizioni di color rosso, rosa o cremisi rilevano assai gli abbigliamenti verdi.

Il nero, come abbiamo veduto più innanzi (vedi *Contrasto dei toni* a pag. 1100), degrada il bigio, ma che, diversi colori che gli si pongono vicini, e però tende ad imbiancare il giallo rancioto ed il rosso della pelle che talora è scorchiata. Il cappellino nero guarnito di rosso o di bianco si adatta benissimo alle donne brune. Il nero adoperato insieme col rosso e col giallo li avviva, togliendo loro del bigio. Per lo stesso motivo il nero è favorevole agli ornamenti d'oro metallico, i quali perdono così quel bigio verdognolo che loro è proprio.

Il bianco non conviene alle carnagioni piuttosto colorite brune o rosee, poichè, come si disse, esso tende a dare maggiore intensità ai colori. Gli abbigliamenti bianchi sono favorevoli invece alle carnagioni di un roseo pallido, il quale così è reso più apparente e vivace.

Ciò che abbiamo ora detto intorno al bianco si riferisce alle stoffe tenute, fitte ed opache, non a quelle leggere, trasparenti, quali sono i tulli, le mussole ed altri operati o pizzi che producono l'effetto

dal bagno pel mescuglio della luce riflessa e di quella assorbita dagli interstizi dei fili e delle pieghe.

Gli effetti di contrasto prodotti dall'abbigliamento e dall'acconciatura nella persona si complicano sovente con quelli dei riflessi dei colori degli abbigliamenti medesimi e talora con quelli dei mobili, delle tappezzerie e delle cortine ove si trova collocata. Egli è pur d'uopo prendere in considerazione la qualità della luce che illumina l'ambiente.

Supponiamo che la persona si trovi in una camera che riceva la luce da diverse finestre munite di cortine verdi, vi passeranno a preferenza i raggi di detto colore che verrà a colorare la pelle di verdo. Se dopo si viene a tirare la cortina da una delle finestre a cagione d'incomodo, da quella che si trova in prospetto, per modo che vi possa penetrare la luce bianca diffusa, si vedranno allora alcune parti di color naturale, ed altre invece sembreranno colorite di rosso, cioè del colore complementare del verde che arriva dalla finestra avanti la cortina di questo colore.

Un effetto analogo, benchè meno palese, si produce nella pelle bianca di una donna coperta il capo di un cappellino verde, od avvolta parzialmente in un velo del medesimo colore; le carnagioni sembrerà verdognola in quelle parti su cui arriva la luce verde trasmessa dalla stoffa, mentre le parti contigue, illuminate dalla luce diffusa, volgeranno leggermente al rosso complementare del verde.

Se, invece di essere tinto di verde, il cortina od il velo fossero di color violetto, operando come nella precedente esperienza, si avrebbero certe parti della persona colorate di violetto, altre bianche, ed altre (le rischiarate dalla finestra per cui arriva la luce diffusa) leggermente colorate di giallo complementare del violetto. La stessa cosa ripetuta per il cappellino e per il velo, nel quale ultimo caso instaura gli effetti di colore riflesso sono assai minori, e così quello del suo complementare, predominando pertanto l'effetto di contrasto, e quindi il colore complementare del cappellino o del vestiario illuminato dalla luce diffusa.

Effetti somiglianti a quelli del vestiario e adornamento possono esercitare sul colorito della persona le tinte delle pareti di una sala, di un palco o di qualche che la guarnicano; così una tappezzeria rossa o cremisi, mobili coperti di una stoffa o di pelle marocchinata e dei detti colori avranno per effetto di comunicare per riverbero una tinta verdognola alle carnagioni, che generalmente non riesce favorevole alla persona a cui meglio converrà essere circondata da un verde chiaro, il quale produrrà un incarnato più vivo e armonioso di freschezza maggiore della pelle.

Sebbene non vi sia la stessa convenienza, sarà da evitare il rosso per tinta del mobilio di una sala e per quella di un soprino, ed ancora per le cortine di porte e finestre, perchè i convenuti, facendo per qualche tempo il viso ad il rosso, acquisterebbero, per effetto di contrasto successivo, una tendenza a vedere gli oggetti, e massime le carnagioni, di colore volgente al verde, od olivastro.

Tuttochè le decorazioni metalliche, come le dorature, giovino ad ornare le sale e non abbiano inconvenienti per le carnagioni, è bene di non farne profusione, perchè rendono meno vaghi gli ornamenti e le guarnizioni d'oro della persona.

Nell'abbigliamento giovera tener presenti alcune avvertenze che si possono dedurre da principii che abbiamo già posti altrove, riguardanti il mescuglio e il contrasto dei toni e dei colori.

A meno che si tratti di colori lugi, fulvi e molto incupiti, sarà bene che nel vestiario vi sia un colore predominante, sia esso il rosso, l'azzurro, il giallo, il verde, od altro dei colori veraci. È bisogna piuttosto che codesti colori vanno a due od a tre si combinino in armonia sollecitamente da neutralizzarsi, da fare, quasi diremmo, equilibrio, non devono produrre in noi per risultato finale come la sensazione del bianco e del bigio, ed è appunto ciò che fecero istintivamente i grandi artisti nel dipingere le figure che campeggiano sulle loro tele.

Se guardiamo tra gli altri, i capolavori di Rubens e del Veronese si vedrà con che armonia, con che equilibrio sono distribuiti i diversi colori delle vesti e degli adornamenti.

Perchè non ostante la vivacità dei colori e la pompa vorticosa del disegno, si mantiene costante l'uso delle stoffe tessute alla scozzese, a quadretti variati, non del principale motivo del nostro quello che i colori sono distribuiti con tale proporzione che si riscontrano generalmente come un temperamento di bianco e di bigio; i colori tuttochè puri e vivaci, si danno risalto e si neutralizzano reciprocamente, talmente che l'occhio, invece di stancarsi pella vista simultanea di parecchi colori, si riposa e si compiace nel vederli a certa distanza.

Ciò che sia abbiamo detto per gli scialli e vesti scozzesi, lo possiamo fino ad un certo punto riportare per gli scialli orientali, invece di linee diritte ed angoli, si hanno delle curve d'ogni maniera che si allungano, si spiegano in cerchio, si avvolgono e spirano; ma qui pure i colori sono così scelti, così meccanicamente mescolati da produrre una sensazione di calma, di equilibrio, di armonia.

Nei tappeti marocchi o nelle tele e carte, e nei vasi porfido nelle porcellane piene degli Indiani e dei Giapponesi, vediamo istintivamente applicarsi lo stesso principio di distribuzione dei colori.

Per le ragioni già addotte si può d'uopo evitare in uno stesso vestiario l'uso di stoffe aventi tono diverso d'uno stesso colore, il tono più chiaro perderebbe

della sua tinta, e le parti può contrarsi al tono più intenso, sembrerebbero sbiadite ed usate.

Salvo in alcuni casi, come sarebbe l'abbigliamento dei ragazzi o di donne nei paesi meridionali, non è da consigliare l'uso di colori a così che riescono troppo a tono, *crudi*, come direbbero i Francesi, ed hanno quindi l'inconveniente di essere troppo rilevati se veduti di spalle, d'altronde attraendo su sè lo sguardo, lo distolgono dalle forme della persona.

La moda che continuamente vi si trascina di novità, che non sono sempre di buon gusto, può cadere talora anche più grandi stravaganze e nella forma e nel disegno e nel colore, però tali bizzarrie, tali deprazzazioni non durano mai a lungo, chè il sentimento del buono, del bello e dell'utile ne fa tosto a tardi ragione e ci rimettono, nostro malgrado, al tipo ideale armonico e naturale, che è ad un tempo il più piacevole e ragionevole.

Alcuni anni fa si scoprirono e si applicarono successivamente quegli stupendi colori di anilina, che per la loro vivacità, purezza e varietà di colori gareggiano colle tinte e variate tinte dei fiori e con quelle dell'iride. Tosto la moda suggerì al commercio di approfittare della nuova scoperta, ed i signori di Parigi, spinti da qualche donna, portarono dapprima dipinti i famosi colori, e non si parlò più che di colori derivati dall'anilina e dall'acido fenico. Dove erano le tinte solide e modeste del rubino, della robbia e della cocciniglia, verde dovegno delle sete operate di Lione e delle tele stampate di Glasgow e di Mulhouse? Non si domandava più che stoffe di quei colori brillanti battezzati coi nomi di Magenta, di Solferino, di Lagunea, di principe imperiale, ecc. Ora il pubblico è siccome rimasto dell'uso eccessivo, la voga straordinaria venne eccessivamente come il nome di *se vestiarsi* e della dimostra che lasciò l'orgoglio nazionale della Francia. A ciò contribuì da una parte la ingratitudine dei colori (1), e dall'altra il buon gusto che ha prevalso, per cui i colori intensi e troppo appariscenti si sostituirono i toni leggeri, le tinte sempre più *colorate*, il verde chiaro, il colore di viola, il giallo paglierino, poi i bruni bigi perla, i bruni Avana, di Siena e di Bismark. Quanto ai colori vivaci e intensi, essi vennero relegati per la guarnizione del vestiario, e ancora per questo non era quasi tanto a prevalere in maniera, in cui i colori vivi si equilibrano tra di loro (2).

(1) Indichiamo altrove come sono riusciti ad ottenere artificialmente coll'estrarre la materia colorante dalla robbia vedi CATRAME, COLORI DERIVATI DAL... vol. II pag. 12.

(2) Circa alla preparazione e natura dei colori di anilina, di acido fenico, ecc. vedi in questi Opera l'articolo CATRAME, COLORI DERIVATI DALL...

Applicazione degli studi sui colori al vestiario civile e militare.

Ciò che già sappiamo sul contrasto dei toni e dei colori e loro applicazione all'abbigliamento femminile ci farà di molto il cammino a quanto avremo a dire intorno al vestiario ed al mobiglio.

Non ripeteremo più qui quanto abbiamo esposto circa agli effetti dei colori sulla carnagione del tipo biondo o del tipo bruno, d'altronde si sa che per gli uomini questi si tengono in mano conto, e per la foggia non di vestire, e per i peli che ne ricoprono, il più di necessità, il volto. Ad ogni modo qui poco si conformerebbero gli stessi principii, così agli uomini di un bello biondo si confà bene una cravatta nera, che non si addice a quello dalla barba nerissima e capigliatura nera, poichè nel primo caso il giallo-arancione chiaro ed a quanto imbrunito dal biondo è attribuito dal complementare dell'azzurro, che è l'arancione, mentre lo stesso colore ingialliscono e perè degrada il nero carbone del bruno, e ingiallendo si estende deteriorandovi perfino nel resto della faccia. Al biondo converrà l'arancione, o meglio per l'uomo questo colore sarebbe troppo vivace, si potranno prendere i suoi incrementi, come il marrone, Avana, ecc.

In quanto agli abiti, dopo ciò che si è detto a pag. 811 poco ci rimane da aggiungere circa alle applicazioni del principio di contrasto dei toni, sarà bene, per quanto è possibile evitare che tutte le parti di un vestiario siano dello stesso colore o almeno di più o meno di tono diverso, perchè altrimenti appariti usato prima del tempo. Sarà pur bene di non adoperare per il stesso abito (eccetto per leggiere guarnizioni) stoffe di brillanza diversa, meno poco dello stesso colore e tono, così, per esempio, il panno nero non si usa colla lana, a meno che meno intenso tessuto.

Consigliereremo qui, con più ragione ancora che nel caso precedente, di scansare l'impiego dei colori brillanti, non è nel vestiario che l'uomo deve cercare di fissare l'attenzione del pubblico, ma piuttosto sulla sua disinvoltura che deve essere lo specchio dell'anima. Gli abiti bruni, bigi, bianchi o neri saranno quindi quelli che meglio si adatteranno all'uomo civile, più militari la cosa è diversa, poichè in essi la personalità sparisce sotto l'uniforme che vestono, l'individualità per loro è il reggimento, di cui l'uomo non è che un numero ed un segno.

Salvo nei casi in cui i soldati devono il più che possibile nascondersi per meglio operare come esploratori, guide, cacciatori e greci, in quali contingenti dove una divisa di colori uniformi e poco appariscenti, potrà essere vantaggiosa vestire i corpi diversi di vario colore e pulitezza variabile, e ciò sia per meglio

distinguerli tra loro, come per imporre maggior timore al nemico che si trova ad una certa distanza.

Quanto ai colori che devono meno vedersi, si avranno da preferire quelli che più si confondono colle boscaglie, col terreno e con dirupi, e però si potrà scegliere il verde scuro, il bruno ed il bigio.

Per colori degli uniformi che devono essere più visibili da lontano si darà la preferenza ai più vistosi, tenendo conto della possibilità più o meno grande di averli stabili all'influenza degli agenti atmosferici a cui avranno da trovarsi esposti, saranno pure da preferirsi quei colori che si possono mantenere più facilmente puliti, che non concentrano tanto in sè il calore dei raggi solari, quelli sui quali non è così visibile il sangue dei feriti, ed infine quelli che possono esercitare un'azione morale particolare sui combattenti.

Il bianco ha per sè il vantaggio di essere visibile da lontano, di lasciar scorgere facilmente i distintivi d'ogni maniera che vi si sovrappongono. Vi ha di più, le stoffe bianche si riscaldano eguali sono quelle che si riscaldano e si raffreddano meno in un tempo determinato (1), e quindi convengono in tutti quei casi in cui si ha ragione di temere una troppo rapida alternativa di freddo e di caldo, non che l'azione diretta dei raggi solari.

In natura vediamo che gli animali mammiferi e gli uccelli, massime nella stagione invernale, si vestono di peli o di piume bianche, gli uomini medesimi dei climi estremi adottarono generalmente l'uso delle vesti bianche, meno esse spoglie di animali e di stoffe diverse, ben a ragione pertanto gl'Inglesi, gli Americani ed i Francesi usano di coprire gli abiti delle loro truppe con vele e mantelli bianchi.

Nell'esercito austriaco prediam un parte il bianco.

Fare che il colore della stoffa influisca eziandio sulla sua capacità ad assorbire l'umido atmosferico. Il bianco sarebbe qui pure il più favorito, perchè, esposte comparativamente delle stoffe bianche e tinte di nero all'aria umida di una notte d'estate, le prime assorbirono circa la metà meno d'acqua delle seconde, quelle di colore dovere risultato intermedio.

Alcune sperienze interessantissime del Niepce di St-Victor, a cui abbiamo noi stessi avuto occasione di assistere, ci mostrarono che il nero assorbe maggiormente certi vapori che non il bianco, così le penne bianche screziate di nero e le stampe nere su carta bianca, esposte ai vapori d'iodio e poi sovrapposte su carta preparata mediante colla d'amido, lasciarono la loro impronta più pronunziata nelle parti che corrispondevano al nero.

Per le stoffe si osservano effetti analoghi, altri corpi vaporizzabili possono produrre fenomeni come quelli dell'iodio, cioè concentrarsi preferibilmente sul nero che sul bianco ed in modo diverso secondo la qualità dei colori. Per rendere sensibile questo diverso potere assorbente basta avere un corpo, capace di produrre un fenomeno visibile quando gli si avvicina la superficie esposta prima all'azione dei vapori del corpo con cui si è sperimentato.

Le materie odorose e le emanazioni miasmatiche pare che aderiscano più facilmente alle stoffe tinte di nero o di colori scuri che non sui tessuti bianchi, quindi in conseguenza che coloro i quali devono essere maggiormente esposti agli odori e ai miasmi, invece di vestire di nero come usano generalmente, dovrebbero indossare abiti bianchi od almeno coprirsi esternamente con stoffe bianche (2).

Il principale inconveniente delle stoffe bianche sta nella difficoltà di mantenerle pulite. Per i militari poi il bianco ne ha uno da non trascurare, ed è quello di lasciar scorgere facilmente il sangue sgorgante dalla ferita, e quindi d'influire sfavorevolmente sul morale delle truppe, massime quando queste non sono abbastanza aggerrite o sono già prostrate da qualche disfatta.

Il nero (oltre agli inconvenienti qui accennati parlando del bianco e particolarmente quello del facile assorbimento ed irradiamento del calore) ha pur quello di lasciar scorgere facilmente la polvere di strada, che gli dà un'apparenza di logo sudicio disaggradevole.

Non si possono negare, per altra parte, al nero alcuni vantaggi per vestiario, come una certa imponenza e qua che cosa di terribile che incute a taluno quando è armato di ruono. ha di più per sè la facilità di poterlo avere facilmente in molti modi dove che sia.

(1) Secondo le sperienze di Stark, risulterebbe che per riscaldare una stessa quantità di lana di varia colore da 10 a 76°,66 centigradi si esigono tempi diversi, cioè

per la lana nera	4	minuti	30	secondi
» verde intenso	5	»	00	»
» scarlatto	5	»	30	»
» bianca	8	»	00	»

per raffreddarsi da 80 gradi a 10 centigradi. le stesse lane diversamente colorate richiedono

la lana nera	21	minuti
» verde intenso	25	»
» scarlatto	26	»
» bianca	27	»

(2) A condizioni eguali, la lana e la seta assorbono gli odori più facilmente che il cotone, il lino e la canapa. Così spiegherebbe fino ad un certo punto la credenza che hanno i nostri contadini, che il tenere qualche mentone in una stalla di bovini preservi questi da certe malattie. (Armandos)

Bisogna però aggiungere che i procedimenti, che generalmente sono in uso per ritinger il nero alle stoffe, producono deteriorazioni tali da diminuire di assai la tenacità che possiede la stessa stoffa bianca o tinta con altri colori.

L'azzurro cupo presenta molti dei vantaggi del nero, senza averne in egual grado i difetti, e però giustifica il largo uso che se ne fa generalmente e massime nel nostro esercito. Quando l'azzurro è a base d'indaco, come quello che si prescrive dai regolamenti militari, è uno dei colori più solidi che si conoscano, disgraziatamente però nelle stoffe azzurro-violacea intense che si trovano aggiornate in commercio l'indaco entra per poca cosa, e quindi si osservano in capo ad un certo tempo decolorazioni e cambiamenti parziali di colore in tutte le parti più direttamente esposte ai raggi solari (1).

Il verde cupo, o i così detti verde russo, ha sull'azzurro un vantaggio, trattandosi di adoperarlo per vestiario di truppe, ed è di essere meno veduto in certe condizioni, come a ragion d'esempio, quelle in cui combattono di spesso i cacciatori. Probabilmente in vista di ciò esso venne adottato per una gran parte delle truppe russe e prussiane, non che dai volontari e cacciatori (*riflemen*) inglesi.

Per quanto spetta all'uso, il verde ha lo svantaggio delle variazioni locali di tinta che subisce l'abito, secondo le parti esposte. Esso è soggetto a volgere all'azzurro più o meno falso perdendo del giallo, lo che si deve attribuire alla più facile alterabilità del giallo di confronto all'azzurro con cui si trova associato.

Il rosso, che per motivi già addotti non conviene per abito civile, è uno dei colori che convengono per eccellenza al vestiario di truppa, e ciò sia per l'influenza morale che produce sulla medesima, che per lo stupendo effetto che mostra a distanza quando è schierata (2). Inoltre il rosso non lascia scorgere così facilmente il sangue, si conserva più facilmente pulito, ed è coll'azzurro d'indaco uno dei colori che si possano ottenere più stabili, ben a ragione quindi gli inglesi, Garibaldi e i soldati repubblicani adottarono il rosso, che infonde gli animi e li dispone a battaglia, simbolo di vita e di azione, il rosso sarà sempre preferito quando si tratti di movenza ardite, di slancio guerresco e di rivoluzione.

Il giallo, l'arancione ed il violetto non s'impiegano gran per stoffe adoperate nel vestiario di truppa, se non se in piccole superficie, come colli, paramani e guarnizioni, distintivi diversi di abiti e pantaloni.

L'associazione di varii colori in un vestiario borghese o militare giova molto a dar risalto ai colori medesimi ed a mascherare fino ad un certo punto le degradazioni che risultano dall'uso del vestiario medesimo. Per avere questi effetti favorevoli bisogna però che i colori siano il più che possibile tra loro complementari ed alla stessa altezza di tono, ed ancora che occupino superficie armonicamente proporzionate.

Abbiamo a ragion d'esempio, un uniforme di color azzurro d'indaco il quale sia già alquanto sbiadito per l'uso: se gli si mettesse accanto del violetto, il quale ha per complementare il giallo, questo, mentre l'indaco all'azzurro, si volgerà al verde e si sbiadirà maggiormente, se invece si guarnisce l'abito medesimo di giallo arancione intenso, l'azzurro sarà rinforzato ed abbellito dal complementare, talmente che una parte dell'effetto dell'usato sarà sensibilmente mascherata.

Ciò che ora si disse per l'azzurro e l'arancione può ripetersi per il verde ed il rosso, pel violetto e pel giallo, e via dicendo.

Vi sono dei colori che senza essere reciprocamente complementari possono produrre un effetto abbastanza piacevole.

L'azzurro col rosso, che vediamo applicato nel vestiario di alcuni corpi del nostro esercito, e già ancora nell'esercito francese, riesce assai aggradevole, e ciò si spiega col principio del contrasto. L'azzurro col suo complementare, l'arancione, comunica maggior brio al rosso facendolo volgere alla scarlatto, mentre questo neutralizzando alquanto il violetto dell'azzurro d'indaco, lo riduce maggiormente all'azzurro schietto.

L'azzurro ed il giallo, applicati già da molto tempo in grande nel vestiario delle nostre truppe (artiglieria ed alcuni reggimenti di cavalleria e fanteria), fanno un complesso che si avvicina per bellezza a quello prodotto dall'azzurro coll'arancione. Il fatto conferma qui pure il principio del contrasto per cui

(1) Membri di una Commissione superiore nominata nel 1863 dal ministro della guerra per esaminare le stoffe offerte dalle singole Giunte dipartimentali di revisione, si terrà più particolarmente la parte relativa alla tintura. In quell'occasione provammo sperimentalmente che un gran numero dei panni azzurri provenienti all'esercito non erano tinti col solo indaco, ma erano con questo mescolati il campeggio, l'orcella, carmino azzurro, ed era conveniente aggiungere l'azzurro di anilina. Abbiamo dato in allora nel nostro rapporto alcuni suggerimenti per stabilire delle norme per l'accettazione delle stoffe, specialmente per ciò che riguarda il colore e la tenacità. A.

(2) Se rimproverò al rosso di essere troppo vistoso, specialmente col verde, ma se ciò può avere degl'inconvenienti, può ritenersi essere utile in certe circostanze, d'altronde bisogna notare che verso sera il rosso è uno dei primi a scomparire in confronto di altri colori.

l'azzurro fa inclinare il giallo al giallo-arancio, e però gli dà maggior calore di tinta. D'altra parte, l'azzurro è vantaggiato dalla tinta violacea che riceve dal complementare del giallo (1).

Il giallo col verde costituiscono ancora un tutto che non dispiace, ragionando coi principii del contrasto, abbiamo che il verde col suo complementare, il rosso, avviva il giallo volgendolo all'arancione, il verde, d'altronde, non fa che guadagnare un po' di azzurro (2).

L'azzurro più o meno violetto col verde, sebbene poco in uso, produce un'associazione non molto vistosa, questa, ma che piace assai. Difatti i loro complementari, giallo e rosso, non nuocono rispettivamente ai due colori, tanto più se al verde si unisce un leggero filo di rosso, che ne sostiene la tinta. Un piccolo orlo giallo associato coll'azzurro produce pure un risalto a questo colore.

Il bianco si associa gradevolmente a quasi tutti i colori e ne aumenta l'intensità, ma appunto per ciò esso si associa bene colle tinte molto intense o toni più elevati, specialmente se di colori poco luminosi, come l'azzurro, il violetto, il verde e il rosso. Pel giallo invece (essendo per se stesso luminoso), sarà la tinta più intensa che si associerà meglio col bianco.

L'azzurro chiaro è uno dei colori che meglio si associano col bianco, che si può impiegare sia come guernizione del vestiario, ovvero costituirne una parte, come il pantalone che già si usava nelle truppe sarde.

L'abito bianco si adatta pure assai bene col pantalone di colore azzurro chiaro, come lo si può vedere nell'esercito austriaco.

Col bianco si possono correggere eziandio certe associazioni di colori se frapposto fra quelli che tra loro non contrastano favorevolmente, come il rosso e l'arancione, l'azzurro ed il violetto, il rosso ed il violetto, il verde e l'azzurro, e può abbellire alcuni altri che già abbastanza si armonizzano, come il rosso e l'azzurro, l'arancione e il giallo (3), l'arancione ed il violetto, il giallo e il verde, il verde e il violetto, ecc.

Come si è già detto altrove (in questo lavoro ed in Bianco, vol. III, pag. 150), mentre il bianco influisce sui colori, questi, a lor volta, influiscono sul bianco, che sembrerà tingersi dei colori complementari se il bianco è puro l'associazione gli sarà generalmente favorevole, se, per lo contrario, il bianco sia esso medesimo una tinta, allora l'avvicinamento di un colore potrà energlo, o no, convenienze. Così, se il bianco è luivo, l'azzurro e il verde le faranno ancora più rassicuro, mentre il giallo e l'arancione tenderanno a dargli maggior purezza neutralizzandone il rosso.

Il nero, poco impiegato nel vestiario di truppa, lo è assai più del bianco negli abiti borghesi, ma non possiamo trattenerci dal dire che deploriamo l'uso soverchio che se ne fa per abbigliamenti completi, tanto per le ragioni già addotte, quanto perchè dovrebbe riservarsi per occasioni solenni, massime per quelle di grande affluenza nazionale o famigliare (4). Il grande uso del nero ha la sua ragione di essere in ciò, che generalmente si adatta bene a tutte le persone ed in qualsiasi circostanza, esso serve di transizione per le mode e per le diverse stagioni. Il nero si associa favorevolmente con quasi tutti i colori, cogli usi (i colori poco luminosi ed intensi) esso forma delle armonie di simili, con altri produce degli effetti aggradevoli di contrasto.

Uno degli assortimenti che vediamo più di frequente adoperati è quello del nero coll'azzurro più o meno cupo.

Il violetto, tuttochè formi esso pure col nero un bel contrasto di analoghi, e sia anzi in voga per gli abiti femminili, non è molto usato per vestimenta da uomo.

I toni più elevati delle diverse gamme ed i colori incupiti formano eziandio delle armonie di somiglianti assai adoperate per gli abiti borghesi, esempio, il nero ed il bruno-rosso, il marrone e il giallo e l'olivastro.

Quanto alle associazioni del nero coi colori luminosi, i quali trovano frequente impiego negli abiti donneschi, non sono punto in uso per gli abiti da uomo borghesi, e impiegansi alquanto di più pei militari, specialmente il rosso ed il giallo associato in piccola superficie col nero.

---

(1) L'azzurro intenso del panno delle nostre truppe non produce solo un effetto di contrasto di colore col giallo delle guernizioni, ma eziandio un contrasto di tono, per cui l'azzurro appare più cupo ed il giallo più chiaro che non lo sieno realmente.

In alcuni reggimenti di fanteria piemontesi invece l'azzurro ed il giallo sono quasi alla stessa altezza di tono, e però si abbelliscono reciprocamente. (Arandon)

(2) Per evitare la troppa intensità del verde che verrebbe dall'aumento dell'azzurro complementare del giallo, bisognerà impiegare un verde prettamente giallognolo, e tanto più che sarà necessario, a motivo dell'incupimento di colore a cui gli ordinari verdi soggiacciono le stesse tinte di verde, ottenute con azzurro d'indaco e giallo di guastella, di erba guada e d'ocide perico. (A.)

(3) Armonia di colori somiglianti.

(4) La nostra critica qui si dirige all'abuso che si fa degli abiti completi di lutto che si mettono anche per i più lontani parenti, non facendo più oramai altra distinzione che quella del tempo fra questi ed i più stretti congiunti. (A.)

Come il bianco, il nero si può adoperare per correggere accostamenti di colori poco aggradevoli, come quello del rosso col giallo, coll'arancione o col violetto.

È pure vantaggioso di frapporre alquanto di nero tra il giallo e l'arancione, e tra l'arancione e il verde. L'accostamento del nero col giallo produce, per contro, un effetto disaggradevole.

Il nero però è inferiore al bianco nelle accostamenti di varii colori poco luminosi, come il verde e violetto, violetto e azzurro, ecc. non ostante nell'uso comune sono preferiti per abbigliamento civile, e ciò è probabilmente perchè costituiscono un armonia di colori analoghi, che si confanno meglio alla serietà e quiete che devono avere gli abiti civili e borghesi.

Il bigio è di un non più generale che il nero ed il bianco, ma per vestiario civile che militare. Si adopera specialmente per soprabiti, mantelli e cappotti, e talora per pantaloni e per lunghe, ecc. per i cacciatori tirolesi.

L'uso così esteso del bigio pare abbia ragione di essere da ciò, che, meglio ancora del bianco e del nero, rappresenta lo stato di equilibrio nella visione. Esso lascia all'occhio più completa libertà di azione per apprezzare le forme e le quantità, che altri colori offuscano o alterano. Il bigio ha poi, come abbiamo già detto, il vantaggio di accostarsi favorevolmente a tutti i colori, che acquistano maggior brio dal suo avvicinamento. Quelli che producono il maggior effetto, e però meno può di diverso dare col bigio, sono il rosso, il verde, l'azzurro, poi il violetto, l'arancione e il giallo.

Il bigio riceve a sua volta, più assai che il nero e il bianco, l'influenza dei complementari dei diversi colori (vedi la Tavola dimostrativa dei colori prodotti per effetto di contrasto sul bigio), quando il bigio è di una tinta complementare a quella del colore a cui si avvicina, produce un effetto di contrasto assai favorevole ai due colori.

Rimane il nero, ma può spiegatamente ancora, il bigio forma coi colori scuri e col nero medesimo armonie di somiglianti che sono pure assai gradite.

Si può intercalare con vantaggio il bigio, come il bianco e il nero, tra altri colori, salvo però in alcuni casi (1), in cui esso è per questo non bene interpuesto.

Nell'accostare i nostri cogli altri colori, il nero, il bianco ed il bigio, bisogna prendere in grande considerazione la superficie di questi relativamente a quella dei colori a cui si pongono a contatto. Generalmente sta meglio che la più larga superficie sia formata dal bianco, dal nero o dal bigio, ed il disegno del colore, così, a cagion d'esempio, un disegno rosso si adatta assai bene su di un fondo bigio, mentre non può dirsi lo stesso di un disegno bigio su fondo rosso, così dicasi del bianco e del nero sul rosso e sul verde. Qualche cosa di analogo si può ripetere riguardo ai merletti ed altre stoffe trasparenti di colore neutro su fondo colorato (2).

Le considerazioni che ora facciamo riguardo al vestiario si possono applicare alle stoffe per mobili e tappezzerie, ai tratti di disegni di ricamo, di tessitura e di stampa.

Un altro effetto, che merita di chiamare l'attenzione di chi si occupa di vestiario e specialmente di quello di truppa, è quello che si produce quando l'abito è eretto di un colore simile a quello dei pantaloni, ed una certa distanza la fascia dell'abito si possono riconoscere perchè il colore le fa parzialmente confondere coi pantaloni.

La stessa cosa succede quando un mantello, non scelto sono ornati di colore eguale a quello della parte visibile del vestiario sottoposto. Osservazioni della stessa genere si potrebbero fare circa la guarnizione dei cappelli, dei kappy e degli elmi, e relativamente alle guardappe di cavaliere.

A questo punto quasi saremmo tentati di passare in rivista i principali tipi di vestiario civili e militari che sono attualmente in uso e che lo furono per lo passato, per vedere fino a qual segno ciascuno corrisponde allo scopo che deve essenzialmente proporsi, sia per la forma che per la qualità e pel colore della stoffa. Sarebbe lavoro di lunga lena e che meriterebbe un trattato speciale, noi però ci restringeremo qui, come abbiamo già fatto in altre parti di questo scritto, ad alcune brevi osservazioni sul vestiario di fanteria del nostro esercito. Ed in prima domandiamoci: a quali condizioni deve soddisfare principalmente il vestiario e corredo militare? Questo vuol essere tale che guarentisca il meglio possibile il soldato dall'azione degli agenti esteriori, gli lasci una grande libertà di movimento, e meglio più di tutto che dimostrarsi per sopportare le fatiche del campo. Si domanda inoltre al vestiario una certa resistenza all'azione delle circostanze in cui può dovere trovarsi. Si desidera infine che per la forma e pel colore produca un effetto aggradevole.

Per rispondere a questi diversi requisiti fa d'uopo che il vestiario moderno sia comodo, leggero, che

(1) Quando, per esempio, i colori tra cui si deve interporre sono già molto simili, conviene meglio del nero e del bianco, del primo perchè produce combinazione troppo cupa, del secondo perchè produce un contrasto eccessivo. Il bigio è più conveniente quando si tratta di separare due colori di tono molto distante e non direttamente bigiamosi. (A.)

(2) Dovendo scegliere assolutamente neutri tra loro, daremo la preferenza al disegno a ricamo nero su fondo bianco o bigio, su quelli bianchi a fondo nero. (A.)

la libertà tuttavia non di una certa condizionalità pel calore che dovendo il soldato dalle rapide alternative di temperatura. Bisogna che la stoffa sia tenace e di buona tinta, che la leggia del vestiario ed i colori siano così scelti ed associati da formare un insieme armonico che produca il migliore effetto possibile in vista dell'uso a cui deve servire.

Quando la truppa più che a difendere le libertà, l'indipendenza del paese, serve a mostra di lusso, a parata, a corteggio, a divertimenti teatrali ed altro di simil genere, allora non si bada se più o meno rispondo ai requisiti che abbiamo più sopra stabiliti, ciò che si preferisce è l'eleganza nel vestire. Allora è che vediamo tutte quelle strane pompose, quegli accessori pure al [illegible], se non dannosi in tempo di guerra, come elmi e corazze lucenti, berrette a pelo, tuniche eleganti serrate al busto le doppie file di bottoni, cordoni, fiocchi e frangie, spalline cravatte rigide, sciarpe e pennacchi, giacche all'ungherese, portafogli appesi, velluti, ori ed argenti a profusione.

Quando non si conoscevano ed erano ancora mal noti gli effetti della polvere pirica, allorché armi offensive erano lance, picche, alabarde, sacri, spade e spadoni, allora era necessario rispondere con un corredo di vestiario atto a resistere quindi le armature metalliche o di cuoio, maglie o squammo di ferro, scudi ed elmi a visiera calata, mezzi divenuti col progresso inefficaci, e che non valgono a compensare la lentezza dei movimenti che cagionano, ed in un tempo in cui regola suprema è trasportare il più celeramente possibile masse d'uomini col maggior numero di colpi di fuoco da un punto all'altro.

L'abbigliamento ed il corredo attuale delle nostre truppe non è più in armonia coi nuovi bisogni, anzi, estremo per dire, è divenuto un controsenso. Come volete che si muova rapidamente e resista alle lunghe e calori marcie quel uomo insaccato a quel pesante rapporto di pannolana, serrato alla cintura, coperto il capo da un kappi duro e grave, male accentrato, pregiato il collo da un cravattone, e poi quel grosso carico delle tasche, riposto di roba, e per soprappiù una ferraglia di cose messe su ed appese a tutte le parti del corpo, come spalline, bottoni e tende, pentolino, baionetta, sacco da pane e che so io? Perchè questa smania di mettere addosso al soldato tutto ciò che si suppone gli possa tornare utile nei diversi casi? Ma allora perchè non aggiungere un cannocchiale, un revolver, una piccola farmacia, qualche libro e carta geografica? Ma bisogna pur pensare che tutta questa roba l'uomo la deve portare, e più la si carica e meno diventa atto a reggere le fatiche ed a forza eguale resistenza può meno di un uomo più leggiero, e perciò più rapido alle mosse, e quindi più potente su di un punto determinato. Questi principii, dedotti dalle stesse delle nuove condizioni fatte dal progresso delle cose hanno non poco contribuito al successo di alcune marcie nelle guerre combattute in questi ultimi tempi, tanto in America che in Europa. Leggerezza e comodità nel vestiario, buone armi e munizioni abbondanti, in quanto a tutto il necessario. Lasciatevi se trovates che vanno su per le nostre Alpi i quali non hanno da calcolare col tempo e col nemico.

Per noi il vestiario migliore sarebbe una tenuta corta come quella dei *riflemen* inglesi od americani, ed una camicia di flanella alla garibaldina non giacca alla borghese come quella dei carcerari dei bagni e dei volontari degli Stati Uniti e potrebbe pure adottarsi la mantellina del bersagliere che nel caso potesse coprirsi di tutta tela impermeabile, colla condizione che tutto si possa mettere e levare rapidamente, ma per carità si mettano nei carri tutte le tende, tende, pentole e pentolini.

Il nuovo uniforme di fanteria, sebbene non sia ancora ciò che desideriamo, tuttavia ci pare già un miglioramento. La giacca sopra al vestiario è assai più comoda, con il berretto mettendo al kappi, e tal si dica dei nuovi distintivi invece delle spalline. Quanto ai colori non si possono troppo bene scelti, quell'azzurro così detto *bleu blanc* de la giacca col bigio più chiaro e leggermente azzurro di panno tournon dei pantaloni forma un contrasto di tinte assai sgradevole, la tinta più scura e più oscura della giacca fa parere il pantalone più sbiadito e come già usato. Era molto meglio adoperare due bigi di tinta complementare e tra loro leggermente contrastanti, per le ragioni che abbiamo già svolte e ricordo del contrasto di tono (vedi a pag. 814 e seg.).

Il velluto del colletto degli ufficiali non fa buon effetto col pannolana, oltre ha poi l'inconveniente di stoffa delicata che in guerra si sciupa facilmente per un po' d'acqua, per pioggia o pressione.

La doppia fila dei bottoni ci pare poco utile, e così quella specie di ricamo a filettature per gli ufficiali, che richiede tempo e opportunità per sostituirla in caso di deterioramento.

Per principio della facile distinzione e per quello dello stesso spirito di corpo ci pare sarebbe utile adottare un colore speciale per l'uniforme dei diversi corpi d'armata, che si potrebbero poi suddividere pel vario colore del colletto e dei pantaloni (1).

1 Quando si mettono attuali tenute a confrontare quello più economico e per chi riguarda meglio, dei reggimenti locali, come si pratica in Germania, così vista la nostra proposta. Se prendo non vuole dalle altre nazioni ciò che hanno di buono.

Applicazione degli studii sulle armonie e contrasti dei colori alla decorazione degli edifizii.

Noi esamineremo succintamente in questo capitolo i rapporti dei colori delle diverse parti di un appartamento e dei mobili che le guarniscono, diremo pertanto delle pareti e loro accessorii, come porte e finestre, del soffitto e dei pavimenti.

Le pareti, a seconda dell'uso a cui servono, le condizioni speciali del paese ed il gusto particolare dell'individuo che le fa abitare, sono variabili assai di natura, di forme e di colori, possono essere di muratura semplicemente intonacata o dipinta, ovvero rivestite di legno, di marmo, di stucco, di mosaico, di vetro, di tessuto di seta, lana, cotone, o di carta pinta e stampata. Non abbiamo bisogno di fermarci molto su quelle rustiche od intonaco bianco e malcerto. Questa semplicità si addatta alla cucina, ai magazzeni, alle camerette minori, ai dormitorii e refettorii di certi convitti, alla camera da letto della famiglia poco agiata e numerosa. Una tinta leggiera d'un bigio azzurro e verdognolo, rilevata da un piede di colore più scuro, unito o variegato, val meglio assai per la nettezza che una tappezzeria di carta a colla d'amido, la quale può farsi nido d'insetti nocivi, assorbire umidità od emanazioni più o meno deleterie all'economia animale.

Per questi motivi preferiremo sempre alle tappezzerie incollate i dipinti sul muro, anche per certe parti dell'appartamento dalle persone più agiate, massime nei paesi meridionali, ove del resto pure si conservano talvolta i uso degli intonachi e delle dipinture.

Simili intonachi e dipinti vogliono essere consolidati da poter essere rinnovati senza troppo sagrifizio, od altrimenti devono poter subire ripetute lavature senza guastarsi. I colori poi hanno da resistere all'azione degli agenti esteriori, ed in ispecie a quella dell'umido e della luce (1).

Per questi dipinti, a meno che si possa ricorrere all'opera di un artista capace, sarà meglio attenersi a cose semplici, sobrietà nel disegno e nel colore, altrimenti si rischierà di dare nel pretenzioso e nel ridicolo. Non bisogna mai che chi ci vivrà abbia a dire di noi: *volere e non potere*. Così troviamo di cattivo gusto il voler imitare malamente le pietre da taglio, i marmi e i graniti. Oh come sarebbe meglio un intonaco pulito, una tinta uniforme e modesta, che non certe imitazioni mostruose, le quali, se trovate riprodotte in una città, mostrano subito al visitatore forestiero il grado d'inferiorità in cui si trova nel paese il sentimento artistico!

Diremo altrove delle carte e tele stampate, dei colori e disegni che meglio si adattano alla decorazione delle diverse parti di una casa.

Marmo, pietre, stucco, cemento artificiale — Se il marmo non fosse generalmente così costoso, vorremmo vederlo più sovente applicato alla rivestitura delle pareti pel pregio della superficie, per la eleganza dei colori, per la sua poca alterabilità e soprattutto per la facilità di mantenerlo netto e nascosto, di confronto colle altre materie adoperate. Il solo inconveniente che può avere per alcuni è la sua conducibilità pel calore, che ci fa provare, secondo, una sensazione di freddo, la che ci muove a ripugnanza talora esagerata ogniqualvolta si tratta di introdurlo in certi luoghi ove si ricerca calore, come sarebbe d'inverno o con paesi freddi per una camera da letto, da pranzo o una sala di conversazione, per contro, nella stagione estiva e nei paesi caldi, ci è grato la sensazione di freschezza che produce in noi il tatto e la sola vista del marmo e del granito. Questi materiali convengono poi generalmente per le parti esterne, gallerie, scale, vestiboli, sale di bagni, cappelle, ecc.

I marmi e pietre che a impiegarsi sono più di spesso bianchi o bigi, talvolta nella parte inferiore si mette un marmo colorato, in tal caso lo si deve scegliere di preferenza tra i più duri, come sarebbero i serpentini, europei, il verde di Susa, di Varallo, di Prato, il serpentino rosso di Corneviglia, il melafiro verde di Tornuay, i protogini, come quelli del Monte Bianco, ovvero tra i graniti, come quelli di Baveno e di Aberdeen. Qualora i diaspri ed i porfidi non fossero così aspri e difficili da lavorare, si adatterebbero benissimo allo scopo (2).

Nei paesi in cui i marmi svariati sono abbondanti, ed ove la ricchezza non fa difetto, si possono collocare per modo da fare emergere maggiormente la bellezza di ciascuno e produrre un insieme armonico e piacevole, a tal fine si dispongono secondo i principii che abbiamo già indicati. Così, accanto al giallo di Verona, di Baveno e di Siena si può mettere il nero di Como, o quello di Dinant, o la bevagna pu-

(1) Tra questi colori citeremo il verde di cromo, l'ossido d'alluminio e quello di cobalto, il giallo d'orto, il rosso inglese e la lacca di robbia, il bruno di Vandyk, la terra d'ombra, di Cassel, di Colonia e di Siena, il nero di fumo e di grafite, il bianco di calce, di barite e di zinco. (A.)

(2) Tra le cave di porfido dei moderni menzioniamo quelle dei Vosgi in Francia, di Fidalen in Norvegia, di Weissenstein in Baviera, ed altre della Russia.

Non tutti i diaspri possono resistere all'azione degli agenti esteriori, come quello bellissimo di Saint-Laurent, nel Bassigny in Savoia, imbrunisce più tardi a cagione dei carbonati di ferro e manganese che contengono, e quindi si vanno alterando. (A.)

lità di Liguria. Tenendo a calcolo ciò che si disse per il rapporto di superficie, per avere un effetto più nivero, se ne dia una maggiore al nero, riguardo al giallo-arancione (1). Lo stesso marmo di Verona e di Siena si associa benissimo col griotta di Francia, col rosso-violetto di Camerino, col violetto di Seravezza, col finocchiosso del San Gottardo, e meglio col lazzuli orientale. Il verde di Prato, di Cavanella e il verde antico di Susa, di Pegli e di Varallo si maritano assai bene col rosso svizzero macchia vecchia, col griotta di Cannes, col Portasanta di Toscana e col rosso di Pistoia. I marmi bigi, neri e bianchi si possono interporre per riposare lo sguardo, come per poter ripetere gli stessi accostamenti di contrasto.

In alcune circostanze si adatteranno i marmi secondo i principii d'armonia dei semigli anti e dei piccoli intervalli, disponendo toni diversi della stessa gamma e gli stessi toni di gamme di colori vicini, così dal bigio di Carrara e Bardiglio al nero di Como le degradazioni diverse del rosso svizzero, di Sant'Ambrogio, del Casetta. Del verde di Campan, di Polcevera (2), l'incarnato di Cannes e le rodoniti di Aosta e dei Monti Urali.

Per le cornici e fregi a noi pare si potrebbe fare qualche distinzione; se si tratta di renderle il più che si può visibili a distanza, sarà meglio attenersi al massimo contrasto, come, il nero sul bianco, e viceversa, o ancora l'oro sul nero, il rosso sul verde, l'azzurro sull'arancione, l'oro o l'arancione sull'azzurro, e così di seguito. Quando poi si tratta solo di decorazione, in cui si cerca, più che altro, l'effetto totale, si potranno impiegare tinte ed incrostazioni metalliche di colore analogo (3).

Per quanto ci piaccia l'applicazione dei colori, dobbiamo dire però che proviamo qualche ripugnanza nel veder colorire il marmo sotto pretesto di decorarlo. Egli è specialmente contro l'uso già invalso da tempo antico di dipingere le statue che ci eleviamo, al vedere di presente rinnovati simili tentativi, come all'Esposizione di Londra, ove a noi pareva che il marmo perdesse della sua nobiltà e dovesse struggersi come la cera che imitava.

Le considerazioni che abbiamo fatte pel marmo si possono ripetere in gran parte per le opere di stucco (4), che per la struttura meglio al marmo compatto si possono fino ad un certo punto imitare con esso le variegazioni dei marmi, in ispecie quelli grossamente macchiati e brecciati, in genere però preferiamo lo stucco di colore uniforme, e deploriamo poi altamente che in alcuni edifizi monumentali, dipendenti da pubbliche amministrazioni, si espongano nelle parti esterne grossolane imitazioni di granito accanto ai marmi ed opere d'arte. Siffatte imitazioni non solo meritano biasimo dal lato estetico, ma eziandio da quello industriale ed economico, poichè, come si sa, lo stucco non resiste punto alla influenza degli agenti esteriori (5).

Mosaici

Sebbene la formazione dei mosaici sia fondata sullo stesso procedimento, cioè riunire con un cemento pezzi diversi di marmo, di pietre comuni, gemme, vetri e smalti variamente colorati, tuttavia nella pratica si possono distinguere almeno due sorte, l'una più ordinaria per pavimenti di case e cortili, ecc., che appartiene più specialmente all'arte del costruttore, l'altra che confina colla pittura, di cui cerca d'imitare i modelli, a guisa del tessitore e specialmente dell'artista da tappeti ed arazzi.

Nel primo caso, non trattandosi che di ornati a disegni pettinati semplici, gli elementi del mosaico presentando una certa superficie, si può applicare quanto abbiamo detto più sopra intorno all'associazione dei marmi, sia pel contrasto dei colori che per la resistenza agli agenti esteriori. Circa ai mosaici d'arte si possono applicare le considerazioni che già si fecero sui tessuti parlando del mescuglio e del contrasto dei colori.

---

(1) A tal proposito abbiamo in natura un esempio da imitare nel magnifico marmo nero venato di giallo di Portovenere e Porto. Un altro esempio ce lo porgono i diaspri ed il marmo Campan a fondo verde con macchie di color rosso sanguigno. (A.)

(2) Questi marmi verdi potrebbero associarsi colla rafaiola e colla varialità, come se ne trovano al monte Musinetto presso Torino, a Castiglione poco discosto da Chiavari, ed a Levanto nella Liguria. (A.)

(3) Quando si tratta di marmi o graniti aventi diversi colori sono frammisti, attenendosi all'armonia degli analoghi, si potrà scegliere per l'iscrizione la tinta che corrisponde al colore più scuro del mescuglio, esempio, il rosso bruno pel granito di Baveno, come nell'obelisco di piazza Savoia a Torino. (A.)

(4) Si allude qui al portico della facciata del palazzo municipale di Torino, in cui fra tavolati di bel marmo di Carrara si frappose una meschina imitazione a stucco del granito di Baveno, e così presso i magnifici affreschi del Morgari, le scolture del Caudi. (A.)

(5) Lo stucco comune si ottiene stemperando del gesso polverizzato in una soluzione acquosa di colla. Se invece di stucco bianco si desiderano degli stucchi colorati, si aggiungono alla poltiglia ossidi metallici, quali sono p. l'idrato di sesquiossido di ferro, di manganese, di rame, di cromo, ecc. Si preparano attualmente degli stucchi più duri e resistenti mediante cottura del gesso con allume e con mescolanza di sali calcari e solfato di soda o di magnesia con cloruro di magnesio.

I disegni di figure od altro, in mosaico, vogliono essere il più che possibile eseguiti per modo che gli elementi che li costituiscono siano proporzionati alla distanza in cui avranno da vedersi, talmente che non arrivi se non se la sensazione risultante dal miscuglio dei colori che stanno vicini. Il cemento che lega i pezzi diversi deve a quella distanza scomparire, come le liste di piombo che collegano i vetri componenti le figure delle chiese medievali ed a stile gotico.

Diremo dei mosaici, come degli intarsi, dei tappeti o delle carte stampate: non potendo fondere veramente gli elementi con cui si opera, come nella pittura, non si deve cercare di copiar servilmente i dipinti, né di emularli, ma bisogna piuttosto che musaicisti, intarsiatori ed artisti di arazzi o di carte stampate abbiano un fare loro proprio, che meglio corrisponda ai mezzi di cui dispongono, ed alle scopo che si propongono queste arti diverse.

Maioliche, terre invetriate.

Un genere il quale, come e più del mosaico, si addatta alla decorazione interna ed esterna degli edifizi, sono le maioliche, le pitture a smalto su terra cotta, su cava e porcellana. Egli è superfluo per le parti che hanno da essere esposte all'aria libera, all'azione alternata della pioggia e del sole, del fumo e del gas che questo genere di ornamento è più da pregiare: tutti quelli che come noi hanno avuto occasione di vedere a distanza di tempo pitture a olio, a fresco ed a smalto in condizioni analoghe, possono ben dire della differenza che vi hanno trovato in capo a parecchi anni, in un caso i colori sono offuscati, sbiaditi, ed in parte scrostati, guasti, nell'altro possono essere affumicati, ingiallati, ma una semplice lavatura loro restituisce la prima freschezza. Oh se i nostri grandi artisti avessero impiegato più spesso il loro ingegno a questo genere di pittura, di certo non avremmo ora a deplorare la deterioramento o la perdita di tanti capolavori, e non avremmo a prevedere con tutta probabilità quelle che seguiranno in appresso! Già di presente ben poche pitture si possono da noi giudicare con perfetta cognizione di causa, i confronti che ora cerchiamo di stabilire tra queste e quell'artista, tra questa e quella scuola sono il più delle volte fondati su basi erronee, i tratti si sono affievoliti o rinforzati, il color lo si è in diversa guisa modificato, e non sempre con armonia. Che sa quante opere si ammirano e si conservano gelosamente nelle gallerie pubbliche o private, che non sono più in gran parte che più o meno abili restauri, quando non siano imitazioni complete di quelle creazioni che il tempo ha incessantemente distrutte.

L'Italia ha in questo ramo d'arte una via già lungamente tracciata: tutta Europa e invidia e vuole da noi raccogliendo gli stupendi lavori di Luca della Robbia, di maestro Giorgio, di Orazio Fontana, di Pantanzi da Urbino, di Guerano da Udine e di Luca Cambiaso, e i lavori tanti che escirono dai laboratori di Gubbio, di Pesaro, di Castelduranto di Urbino, di Deruta, di Faenza, di Calaggiolo e di Savona.

È da desiderarsi però che l'imitazione dei nostri moderni artisti non sia troppo pedissequa degli antichi: prendano pure da questi le mosse in ispecie per ciò che riguarda la forma, il disegno, ma non si limitino a copiare, a riprodurre: vi ha dei buono da ritenere e del difettoso da eliminare, bisogna fare, se è possibile, qualche passo di più, scostarsi particolarmente da quel convenzionalismo in fatto di colorito, che limita a tre o quattro tinte il lavoro di qualsiasi soggetto (1). Fa d'uopo cercare di fare un arte originale che corrisponda veramente alle cognizioni tecniche, scientifiche attuali intorno alle materie prime ed agli effetti che subiscono, ed in fatto d'arte bisogna mirare a formarsi un ideale consono alla natura ed al tempo. Siano artisti a loro talento i disegnatori, ma non dimentichino mai l'uso a cui deve servire l'oggetto e la materia di che si compone, e facciano di armonizzare con questa la forma, la decorazione ed il colorito.

Per raggiungere meglio lo scopo è necessario che i nostri artisti, invece di limitarsi a disegnare o dipingere un cartone, mettano i loro predecessori, si facciano essi stessi un po' operai, mettano più intenso mano alla pasta, e non isdegnino di stare al forno per seguire tutte le variazioni fisiche e chimiche delle loro terre e degli smalti, e lavorino e studino i materiali, da poter prevedere gli effetti che seguiranno dopo cottura, essi arriveranno per tal modo a padroneggiare talmente il lavoro da renderlo, per così dire, compiuto prima d'intraprenderlo, e lo vedranno ancora nelle condizioni in cui verrà ad essere collocato e adoperato (2).

(1) Il giallo più o meno arancione, l'azzurro, il bruno e talvolta il lustro metallico, come nei lavori di maestro Giorgio.

(2) Fra gli Italiani che cercarono di far rivivere l'arte delle maioliche citeremo il parmigiano Devers ed il toscano Cimoni. I primi dei quali stabilì a Parigi una fabbrica di terre invetriate [illegible] di Luca della Robbia, e riportate in tutta Europa. Il marchese Lorenzo Ginori continua in nobile tradizione manufatturiera dei suoi avi Carlo e Lorenzo, che fondarono fin dal principio della nostra [illegible] la fabbrica di Doccia presso Sesto di Firenze. Oltre quante maioliche uscite da questa manifattura si ammirano come antiche nei musei e nelle sale dei dilettanti! (A.)

Vetri dipinti

Immediatamente dopo le considerazioni sui mosaici, sulle maioliche e terre invetriate, crediamo di far seguire quelle relative ai vetri dipinti, e ciò sia per la somiglianza dei procedimenti che s'impiegano per ottenerli, quanto per una certa analogia nelle applicazioni, la somiglianza diffusi non esiste solo nella natura degli elementi che si mettono in opera, ma riguardo al mosaico si trova fino ad un certo punto eziandio nel coordinamento di vari pezzi variamente colorati per comporre un soggetto.

Alcune specie di vetri dipinti, per procedimenti e per gli effetti, si avvicinano più assai che il mosaico e le maioliche alla pittura più propriamente detta, ma si discostano piuttosto quando si riguardano nel sito in cui hanno da essere collocati. Mentre il quadro, il mosaico e la maiolica si osservano per luce riflessa, il vetro dipinto è veduto per trasparenza. Sulla tela il pittore può, come fecero sovente il Rembrandt ed il Correggio, lasciare nella quasi oscurità una parte del soggetto per far meglio spiccare qualche punto, che mandavano di piena luce, sul vetro di punto invece tutto il soggetto ha da campeggiare; l'artista deve sempre aver presente che il vetro dipinto, che si pone alle porte ed alle finestre degli edifizi, ha da essere veduto dall'interno, e deve dar passo ad una quantità di luce sufficiente che illumini gli oggetti. Il vetro dipinto è un ornamento importante per una sala, per una chiesa, ma non è tutto, e non conviene sagrificare scultura, architettura e quadri per mettere in rilievo qualche pittura sul vetro, la quale d'altronde, all'altezza a cui sarà collocata, non permette l'osservazione minuta dei particolari che si richiegono nei quadri.

Che fa disegni per vetri dipinti non deve scordare che questi generalmente non si eseguiscono di un sol pezzo, ma di parecchi insieme collegati mediante liste di piombo, di altri metalli e mastici, a guisa di mosaici, per cui il soggetto avrà da essere veduto come suddiviso da liste nere, che bisognerà cercare di armonizzare e fondere. Il più che possibile nell'insieme, fare per modo che tali liste non si vedano, per esempio, nei chiari, ma negli scuri, e servano come di cornice a soggetti alquanto distinti. Bisogna di più che il pittore sul vetro tenga conto della forma e natura degli oggetti che avranno da essere illuminati mediante la luce che passa pei vetri dipinti, e però fa d'uopo ch'esso conosca minutamente le variazioni di colore e d'aspetto che le cose subiscono quando la luce bianca è mescolata con diversi colori, perchè possa regolarsi in maniera che la risultanza di luci colorate non sia sfavorevole agli oggetti, ma che anzi produca armonia, qualche cosa come la patina che l'opera del pittore e quella del tempo stendono sulla tela, sui marmi e sui bronzi.

Negli edifizi completamente rischiarati per mezzo di finestre con vetri colorati, la luce è d'ordinario insufficiente per lasciar vedere ed apprezzare le qualità dei dipinti che internamente si mettessero, di più, è difficile combinare i colori dei vetri per modo che ne risulti una luce bianca o quasi neutra. La conseguenza che ne deriva, è che nei palazzi e nelle chiese a vetri dipinti bisognerà escludere per gran parte i quadri e le stoffe colorate, ed è ciò appunto che generalmente si vede nelle sale e chiese a stile gotico, nelle quali le linee architettoniche, le sculture, i marmi bianchi o mescolati e gli arazzi in semplice e nuda pietra infocos, ed in travertino, rischiarati dalla sola luce diffusa e variegata che arriva dai vetri colorati, ci chiamano senza più al sentimento religioso ed alla meditazione che non le splendide chiese incrostate di ricche gemme e sfarzosamente addobbate di seta e d'oro, e guernite di quadri sfacciatamente, da somigliare ad una galleria e reggia mondana, anzichè ad un tempio severo, dedicato al culto d'un Dio che si è mostrato così semplice nei costumi quanto è grande nelle opere della creazione.

Legni e loro applicazioni al rivestimento delle pareti, ai pavimenti ed ai mobili.

Sebbene sia tuttora molto esteso l'uso del legno, ha perduto però assai dalla prima importanza: nelle costruzioni venne sostituito in gran parte dal ferro, che invase perfino il mobiglio delle nostre abitazioni e dei giardini, i marmi, la terra cotta, i mosaici, l'alabastro e soprattutto le tele e le carte stampate gli disputarono il posto, quelli nei pavimenti e queste sulle pareti, perfino nelle sculture dovette incontrare la concorrenza della zinco, dello stucco, del cartapesta.

A produrre questo cambiamento contribuirono diverse cause, come la più facile alterazione del legno, la scarsità ognor crescente di esso di fronte all'aumento di altri materiali, ed in ispecie del ferro, la difficoltà di mantenere la nettezza, la possibilità di decorare con minore spesa e con maggior lusso apparente un abitazione coi nuovi materiali che abbiamo di sopra citati.

In alcuni paesi, e specialmente nei freddi ed umidi, il legno conserva ancora il suo predominio, come lo ha conservato appo noi in certi luoghi in cui si teme l'influenza dell'umido e del freddo: così negli appartamenti o sale che si trovano a pian terreno, in ispecie in quelle che devono servire come sale da pranzo, da caffè o bigliardo, nelle quali ciò che specialmente si ricerca è il confortevole, per dirla all'inglese, in dette circostanze soddisfa assai più la vista di una parete e d'un pavimento rivestiti di legno, che non quella della pietra, del marmo

e di tutti quei materiali che risvegliano in noi la sensazione del freddo.

Non è manco necessario di aggiungere che in una sala con pareti rivestite di legno si deve escludere tutto ciò che non è in armonia col pensiero che si è voluto tradurre: come sarebbe un pavimento a mosaico, di marmo, di maiolica, ecc., e però bisognerà completare possibilmente con intarsiati di legno, o con stucchi-cemento che lo imitino, od almeno con mattonelle tinte di terra d'ombra o rosso inglese.

Siamo decisamente contrari alla contraffazione grossolana dei legni preziosi, tutto al più una semplice tinta varrà meglio che non quelle goffe imitazioni di radica di noce o di palissandro venato. I legni chiari naturali convengono meglio che quelli di colore cupo per dare maggior luce e brio alla sala, preferiamo altresì le vernici trasparenti, che lasciano vedere la struttura del legno, alle vernici a corpo che la mascherano e possono far credere ad una imitazione.

Sarà bene di scegliere le cortine di colore che armonizzi con quello del legno, a esempio il azzurro chiaro se il legno è giallo-verdognolo, se invece volge al rosso, qualora che non si preferisca l'armonia degli analoghi, il bianco, che, oltre all'adattarsi coi diversi colori, dà maggior luce.

I pavimenti intarsiati come i mosaici si prestano a combinazioni armoniche di forme e di colori, nella scelta di questi bisogna aver riguardo alle dimensioni della sala, alla loro forma ed ai colori predominanti nelle tappezzerie e nei mobili.

Generalmente per pezzi costituenti l'intarsio del pavimento si scelgono dei colori analogi od incompatibili in costruzione, e ciò sia perchè l'occhio possa fissarvisi senza fatica, e perchè non disturbino l'armonia che deve formarsi tra le altre parti che servono al mobiglio ed alla decorazione della sala.

Fra le cause che contribuirono in questi ultimi tempi al perfezionamento ed alla maggior diffusione dei pavimenti di legno, notiamo le macchine da tagliare i pezzi ed i nuovi procedimenti che rendono più spedito il loro collocamento, dobbiamo poi citare i diversi processi di conservazione e colorazione artificiale dei legni per mezzo dei quali si potè aumentare di molto la durata e la bellezza dei legni comuni e di facile lavorazione (vedi LEGNI).

Le parti nelle quali il legno non venne finora sostituito che per eccezione da altri materiali sono le porte, le imposte e le persiane o gelosie delle finestre: per le une e per le altre si adottò quasi convenzionalmente il bigio od il verde: quando non si dipingono di color bigio le porte, bisogna scegliere un colore che possa associarsi convenientemente con quello delle pareti, da produrre un armonia di contrasto o di colore somigliante. Così, se le tappezzerie fossero di carta a disegni giallo arancatto, le imposte e le porte potranno dipingersi di color azzurro chiaro, di bigio azzurro, ovvero di color arancato o di giallo.

Le diverse parti delle porte e delle imposte si colorano generalmente seguendo armonie dei colori somiglianti, piuttosto che quelle dei contrasti, ed ancora si preferiscono dei colori che si avvicinano alla neutralità, il bigio-azzurro ed il bigio alquanto volgente al giallo, che formano fra loro un armonia di somiglianti e ad un tempo un leggero contrasto di toni e di colori, sono quelli che meglio si adattano. Tutte le parti più sporgenti, come le cornici, gl'inquadramenti, si colorano con tinte più intense, come, di bigio azzurro, mentre le altre più interne o meno prominenti sono colorite di bigio giallognolo. I piedi e zoccoli possono tingersi di nero, in alcuni casi si potrà fare qualche orlatura in colore spiccante, come il rosso scarlatto o, meglio, con oro metallico.

Dei legni adoperati per mobili.

Bisogna distinguere prima i mobili sui quali i legni sono impiegati esclusivamente, da quelli in cui si trovano associati a pietre, metalli, od a stoffe diversamente colorate: nel primo caso si ricorrerà d'ordinario legni variegati per produrre armonie di contrasto o di somiglianti: nel secondo questo armonie potendosi produrre col mezzo di materie diverse, i legni sono generalmente dello stesso colore e tale che possa spiccare aggradevolmente insieme colle tinte dei tessuti e degli altri materiali che costituiscono il mobile.

Oltre al buon gusto per saperle adattare la qualità, la decorazione e la forma dei mobili all'uso a cui devranno servire, od a luoghi dove saranno collocati, si esige necessariamente da chi dirige la fabbricazione dei mobili una grande conoscenza delle diverse qualità dei legni: tali sono il colore, la struttura, gli effetti ottici differenti che producono a norma della direzione dei tagli, i cambiamenti che in essi possono produrre la pulitura, i modi d'invernicciamento. I nemici che vi possono marcitare la luce od il calorico, l'umido e l'aria atmosferica, e per ultimo i cambiamenti di tinta di cui sono suscettibili per mezzo di alcuni reagenti chimici. Qualora avessimo da scrivere un libro sulle materie prime adoperate nelle manifatture dei mobili, vorremmo fare una larga parte alla descrizione dei legni, classificandoli a norma dei colori che presentano più specialmente, tenendo pure in conto le variazioni dipendenti da diversa struttura e da ineguale distribuzione della materia colorante. Un capitolo apposito sarebbe consacrato alle modificazioni particolari che ad arte si possono produrre nei legni, tanto per abbassare i più preziosi, quanto per farne di lusso, e per ottenere quelle tinte le quali, come le mauve,

mancano, si può dire, alla tavolozza dell'artista che lavora con legni di varia natura.

Non è che non vedano i vantaggi che ridonderebbero ai mosaicisti, agli intarsiatori in legno ed agli stessi fabbricanti di mobili, se agli studi di disegno di ornato si accompagnassero più estesi ragionamenti sulle proprietà e colore dei legni, non che i principii più essenziali di armonia, di contrasto, di somiglianza dei colori, e di questi colori formi, ed infine delle forme medesime colla qualità della materia.

Dovendo disegnare od eseguire un quadro d'intarsio, l'artista saprebbe al giusto in quali limiti può lavorare, quali sono i legni che possono commescersi, le tinte di cui abbisogna, e quegli effetti di superficie dipendenti dalla struttura dei legni, che valgono ad aiutare l'opera del pennello. Che fa un malato proveddrebbe l'effetto dell'avvicinamento di due o tre legni di tinta diversa, quali si giovano reciprocamente, e come si hanno da scegliere le stoffe che si vogliono associare, per produrre colla stessa opera i risultati migliori.

A titolo di saggio citeremo semplicemente i nomi di alcuni legni colorati, riservandoci di descriverli le altre occasioni. Comincieremo dai legni gialli di America, il *satin wood*, *chlorocrion sinuatum* e *ecuba guianensis*; legni gialli d'Australia, come il *maclura* (*chlorophylla ochrosiacha Bubonia*), *ostrya montanaia*, *rhus rhodantenum*, *nuculea Leichardtii*, *cytrus australis*, ecc.; i legni gialli delle isole dell'arcipelago indiano e dell'India, tra i quali citeremo diverse specie di *artocarpus*, come l'*artocarpus integrifolia* (*jack wood*) e *altilissima*, il *podocarpus Rumphii*, il *murraya sumatrana*, il *santalum sp.*, il *nauclea fagifolia*, il *symarrus decorticatus* e diverse piante dei generi *mahonia* e *quercus*.

Poi i legni gialli dell'America meridionale e delle Antille, come quelli di Cuba, di Tuspan, di Tampico, *curus tinctoria* e *maclura tinctoria* ed *aurantiaca*.

Abbiamo quindi molti alberi che crescono facilmente nel nostro paese, che possono fornire legni gialli, quali il gelso comune, lo scotano, la quercia tintoria, il sommacco di Virginia, alcune acacie, diverse specie di crespino indigeno o di arcimanzione appartenenti ai generi *berberis* e *mahonia*. Vi sono molte delle radici di alcune piante che in certi casi possono impiegarsi, come, a ragion d'esempio, quella di faggio.

Nei legni di colore arancioato abbiamo da annoverare il *quebracho* *aspidosperma quebracho* dell'America meridionale, il *geranos latifolia*, il *bois delle Bardis* *nauclea erebescens*, ecc. dell'India, diverse moracee e cedrelacee dell'Australia, e specialmente quelle comprese nel genere *eucalyptus* e *eucalyptus*, alcune conifere ed amentacee dell'America settentrionale.

E tra i legni neutrali che più o meno si avvicinano, all'arancioato noteremo il gingiolo, il tasso, il ciliegio, l'ontano, e le radici di olmo, di celastrus scandens, ecc.

I legni arancioati sfumano con rosso, sono abbondanti nell'America meridionale, delle Antille e nell'India. Ci basti qui ricordare i legni ben noti ai tintori con nome di *Fernambuco*, *Lima*, *S. Marta*, *Brasile*, *sappan*, ed altre specie del genere *caesalpinia*, il mutale rosso di varie parti dicono in commercio con nome di *cutcwood*, *cultatour* e *barwood* (*pterocarpus sp.*), poi il legno d'Amboina e *Lingoa wood* (*pterocarpus indicus*), ed altre della grande famiglia delle leguminose e coupi (*acacia pycnocarpa*), il St Martin delle Antille, e diversi legni di piante della famiglia delle crocolaniane, delle sapotacee, delle moracee e barringtoniaceo d'America e d'Australia.

Nei violetti abbiamo, fra tanti altri, a mettere in prima linea i legni così detti di amaranto, nei quali comprendiamo particolarmente il palomarado del Paraguay, il tatanico o amarano della N. Granata, il Guatebuana del Brasile, il *bois violet* di Cayenna, dei generi *copaifera* e *pellogyne*, il *bingwood*, il palissandro violetto di Madagascar, poi diverse specie di *hematoxylon*.

Pochi sono i legni colorati naturalmente in verde più o meno scuro, tuttavia ci piace menzionare l'ebano verde delle Antille, *excoecaria glandulosa*, e *pacaranda arabifolia* e *crocoma sp.*, l'ebano verde bruno, il legno di tinga del Paraguay, e più del Brasile, poi alcune piante della famiglia delle laurinee e del genere *terminthera*, e quindi aggiungeremo pel suo riflesso verde il guaiaco e il *diospyros macrophylla*.

Fra i legni neri si avrebbero a notare particolarmente molti di quelli conosciuti nel commercio sotto nome di ebano e di legno di ferro, provenienti dall'India, dall'Australia, dall'Africa, ed appartenenti per la maggior parte alle famiglie delle ebenacee, ai generi *melia* e *diospyros* ed ai generi *tetona*, *lepa*, *cinna*, *olea*, *nauclea*, ecc., comprese nelle famiglie delle leguminose arcolpinee, delle simaroee, delle cinnee e delle rubiacee esotiche.

Nei legni neutrali noi abbiamo ben poche che siano naturalmente neri, come esempio citeremo il *cytisus laburnum*. Per contro sono abbondanti nei nostri paesi e generalmente in tutti quelli a clima temperato i legni bianchi, come il tiglio, il pioppo, l'acero, il salice, il platano, ecc.

Oltre alle enumerazioni che abbiamo fatto di varie legni ordinati a seconda del loro naturale colore, potremmo aggiungere ora altre liste, disposte a seconda dei contrasti di colore e di tono che presentano naturalmente, poi si avrebbero quelle che spiccano per riflessi metallici, madreperlacei, perlacei, ardenti, dipendenti dalla struttura e dalla disposizione delle fibre.

dalla parziale alterazione della materia colorante, vi sarebbero pure qui da notare i diversi legni rimarchevoli per variegazioni che li fanno somigliare a marmi, a radici, a frutti, a tubercoli, a pelli di zebre, ecc. Un capitolo speciale potrebbe essere poi consacrato ai cambiamenti che artificialmente si possono produrre nell'aspetto dei legni, non solo con materie coloranti introdotte, ma eziandio con quelle che talora è possibile di sviluppare nei legni medesimi, modificando la natura di certi principi immediati che vi preesistono naturalmente, ma il voler discorrere anche brevemente di queste cose ci prenderebbe troppo spazio, e però ci riserveremo di parlarne altrove.

Supponendo che si abbiano tutte queste cognizioni intorno alle qualità dei legni, e conoscendo per altra parte i principii di contrasto ed armonia dei toni e dei colori, sarà molto più agevole imparare regolare nella scelta delle stoffe che convengono ad ogni caso speciale.

Nel mobiglio di una sala si possono a tutta prima presentare diverse circostanze: o è già tappezzata, e non ha ancora ricevuto decorazione di sorta, ma nella prima le pareti, il soffitto sono rivestiti di un colore, bisognerà subordinare a questo le tinte dei mobili, nel secondo caso invece si potrà adattare il colore della tappezzeria a quello dei mobili che si posseggono, se poi si è liberi di acquistare mobili e tappezzerie, allora si potrà usare meglio scegliere quelli insieme che si adatta sia condizioni particolari ed alla destinazione speciale della sala.

Il genere di tappezzeria che generalmente si adatta a tutti i casi e non pregiudica il mobiglio di qualsiasi colore, è il bigio schietto o leggermente colorito, quindi i proprietarii di case faranno sempre bene di far decorare il maggior numero di camere dei loro appartamenti con tappezzerie bigie o di color bianco con disegni a chiaroscuro. Questo genere di tappezzerie, mentre si adatta facilmente a varii mobili dei futuri acquirenti, avrà il vantaggio di favorire ogni maniera di toletta e di carnagione, ed inoltre, per la stabilità dei materiali che generalmente si adoperano a produrre le tinte medesime, non vi sarà pericolo di vederle sbiadire od annerire per l'azione della luce solare od artificiale, o per quella di altri agenti fisico-chimici (1).

Quando nella scelta dei mobili non si ha da tener conto del colore delle pareti, essendo le medesime colorite o tappezzate di legno, non si tratterà più che di subordinare la qualità del legno al colore e varietà della stoffa, o viceversa. Se, per esempio, si dà la preferenza ad un tappeto o ad un damasco giallo, perchè colore più luminoso, allora converrà scegliere tra i legni quelli che hanno una tinta violetta più o meno scura, a seconda della intensità del giallo, per avere nello stesso tempo il più bell effetto di contrasto di colore ed un armonia di tono.

Se, invece di cercare il legno che meglio si assortisce colla stoffa, si avesse da ricercare la stoffa che più si adatta ad una data qualità di legno che già si possiede, come è il caso quando si ha da rinnovare la stoffa di antichi mobili, bisognerà allora scegliere quella che per colore e per a terza di tono produce il maggior effetto di contrasto. Supponendo, a ragion d'esempio, che il mobile fosse di legno rosa, il quale è di un bel rosso tenuto di rosso arancioato più o meno chiaro, sarà bene di associarvi una stoffa di color verde più o meno volgente all'azzurro. Quando il rosso del legno avesse una tinta più cupa, come per esempio il legno d'Amboina o Lingua (*pterocarpus indicus*), che presenta tono di un rosso intenso alternato con altri di rosso vinoso piuttosto scuro, farà d'uopo cercare un verde esso medesimo più intenso, volgente alquanto al giallognolo, all'olivastro, a meno che, rinunziando alle armonie di contrasto di colore, non si preferisse un contrasto di tono, nel qual caso si potrà scegliere una stoffa di un colore rosso o violetto chiaro.

Ai legni gialli ed arancioati si assorteranno con vantaggio le stoffe di colore violetto ed azzurro.

Quando il legno dei mobili è bianco, nero, bigio o bruno, si possono adattare stoffe di vario colore: in tal caso però si dovranno evitare i contrasti di tono troppo spiccati, come, un legno bianco con una stoffa di azzurro intenso, o cosi non ci pare un buon associare ad un legno nero, come l'ebano, la noce d'India, il bosco, ed il palissandro, un tessuto di color chiaro.

Fra gli accoppiamenti da sfuggire vuolsi pure menzionare quelli di legno e stoffa dello stesso colore, ma a diversi gradi d'accupamento, ed, in altri termini, non si dovrà mai associare una stoffa di un colore puro, schietto con un legno dello stesso colore, ma accupato da mescolanze col nero. Così il legno d'amaranto (il quale, fresco, tagliato od esposto

(1) Le considerazioni che qui facciamo sono tanto più opportune ora che nelle tappezzerie di carta e nei tessuti moderni, tutti a stampati di vario colore, tendono a prevalere i colori derivati dall'anilina e dall'acido fenico, e ciò sia per la vivacità e freschezza delle tinte, quanto per la facilità di applicarli.

I bigi schietti o volgenti a qualche colore si possono agevolmente ottenere stabili, ricorrendo ai colori di origine minerale, o materie carboniose ed a qualche estratto misto con certa quantità di bianco di zinco o di barite o di calce (*vedi* Bianchi, vol. III, pag. 124). Diremo a suo tempo delle applicazioni di questo metodo di tintura mercanica e stampa delle stoffe. (A.)

per poco all'azione dell'aria e della luce, è d'un bel violetto e passa col tempo al violetto bruno) mentre insieme con una stoffa di un violetto di cercoviglia ad odore di orcella o di qualunque contrasterebbe poi disaggradevolmente col bruno e la freschezza di questa tinta, ed esso legno per la tinta più imbrunita perderebbe così gran parte del suo pregio. Ciò che ora abbiamo detto per le stoffe di color violetto ed il legno d'amaranto si può ripetere per le stoffe rosse ed i legni di Brasile, d'Ambuna, di sandalo rosso, di mogano, per le stoffe gialle ed i legni di color giallo, ecc. In tutti questi casi il legno avendo generalmente un colore meno vivace della stoffa sembrerà anche più falso che realmente non sia, e ciò per un effetto di contrasto di cui si è già fatto parola.

Quando per qualche motivo si volessero le associazioni di stoffe e legni dello stesso colore, ma con grado diverso d'incarnimento, si potrà fino ad un certo punto ovviare all'inconveniente anzi citato intercalando un nastro di stoffa od una lista di legno che faccia contrasto di colore col tessuto del mobile, ovvero che neutralizzi alquanto l'effetto disaggradevole, come sarebbe il nero, il bianco, od ancora una guarnizione metallica, esempio, d'oro o di bronzo.

Tappeti da pavimento ed arazzi (1).

Tra gli oggetti che contribuiscono alla decorazione interna degli edifizi sono da notare i tappeti, sono distesi sul pavimento o pendenti lungo le pareti. I tappeti possono essere di varia natura, più generalmente sono stoffe di lana, seta o cotone, per più comuni si adoperano eziandio tessuti di iuta, di agave, di cocco, di canapa di Manilla (*musa textilis*), di carnauba. Nei tempi andati erano molto in uso le decorazioni di cuoio con rilievi pinti e dorati, noti col nome di *cordovane*, si usano pure tele verniciate con disegni diversi coloriti e stampati, tanto lisci che a rilievo. Oltre ai tessuti e pelli, talora si impiegano tappeti fatti con fibre feltrate e con altre sostanze mostruose, come, ad esempio, i così detti *kamptulicon* di Londra (2) ed i *carton-cuirs* dei Francesi.

Quale che sia il tappeto da pavimento, bisognerà sempre tener per massima che deve subordinarsi al mobiglio ed alla decorazione generale della sala. Se i mobili sono molti e variatissimi, se il legno e la stoffa producono già tra di loro un effetto di contrasto, converrà che il tappeto sia semplice di disegno e parco di colore, onde non disturbare l'armonia dell'insieme. Quando poi nei mobili predomina notevolmente un dato colore, si potrà scegliere un tappeto in cui le tinte dominanti siano a quelle complementari.

Sarà poi bene che il soggetto principale del disegno nel tappeto, il quale si fa generalmente di colori più vivaci, si trovi ad una certa distanza dai mobili, e ciò non solo perchè si distingue più nettamente, ma eziandio perchè il fondo del tappeto, che d'ordinario è di colore più cupo e più uniforme, si associa meglio colle tinte dei legni delle sedie, delle tavole ed altri generi di mobili.

Oltre ai rapporti dei tappeti coi mobili, altri ve ne devono essere tra il disegno e i colori, tra il soggetto ed il campo del tappeto medesimo. Salvo qualche stile particolare, il colore del disegno deve essere ben distinto dal fondo e produrre di preferenza con esso un armonia di contrasto di colore, piuttosto che un'armonia di tono e di somiglianza (3). Per quanto è possibile, è bene che il fondo sia di colore più cupo che le figure principali, nelle quali si potranno adoperare colori più schietti e più luminosi.

Quando in uno stesso tappeto si volessero figurare diverse composizioni distinte, sarà meglio che ciascuna di esse abbia un colore dominante, il quale sia in armonia coi colori degli oggetti vicini e col fondo generale, che, come abbiamo già detto, dovrà essere di una tinta più cupa, per far emergere maggiormente le singole composizioni.

Non basta l'osservare i principii relativi al contrasto dei toni e dei colori, ma bisogna pure atte-

(1) Questo nome pare provenga da quello della città d'*Arras* o Arazzo, già capitale dell'Artois, ora capoluogo del dipartimento del Pas-de-Calais, la quale fin dal secolo IV era già famosa per le sue fabbriche di tappeti e di stoffe. Egli è ad Arras che verso il 1518 si eseguirono i dieci tappeti rappresentanti la vita di N. S. Gesù Cristo, sui disegni di Raffaello, che Francesco I mandava poi in dono al papa Leone X, all'epoca della canonizzazione di san Francesco da Paola, avvenuta nel 1519.

(2) Il kamptulicon è una sorta di tappeto che si fabbrica agglutinando della gomma elastica (gutta percha) con ritagli di cuoio assai divisi. Il miscuglio portato è ridotto in fogli della grossezza del cartone e poi, facendolo passare mediante tele continue, attraverso a cilindri riscaldati, i fogli medesimi sono poi tagliati della lunghezza richiesta, e quindi coloriti e stampati a disegni svariati, anzi ad in rilievo. Questo genere di tessuti aveva nell'epoca vogi almeno qualche anno addietro, in tempo del nostro soggiorno in Inghilterra. (A.)

(3) Così, per esempio, dovendo figurare un cacciatore in campagna, non si dovrà colorire col vestito verde od azzurro, se il fondo è un campo od un prato di erba in piena vegetazione, se di arbusti fruttati; quando si volesse ciò fare, converrebbe frapporre qualche oggetto di altro colore contrastante tra l'abito ed il fondo verde, come sarebbe un cane rossiccio, qualche tronco d'albero, dei cespugli, ecc. (Armandini).

certa a certo principio relativo alla armonia delle diverse forme rappresentate nel disegno, e di queste colla decorazione dell'edifizio e colla scopo a cui deve servire, così a ragion d'esempio non sono certamente da intieri non tappeti certe decorazioni di figure rettilinee con fiorami e figure e quella serie ad ornati bigi e monocromi imitazione delle sculture certi paesaggi in cui si vedono rocce, acque, piante, animali, quasi da tradurre in alcuni marmi si può non che un giardino zoologico, tutti i regni della natura.

Per tappeti da pavimento ci sono sempre sembrati fuori di posto le figure ed in ispecie quelle di animali, di amorini, di mostri e simili grazioso figure, e pare che il piede rifuggi dal calpestare quelle fresche carnagioni, si ha qualche cosa di brutale nel camminare su quelle teste sì belle e sorridenti, che ha del barbaro nemmeno tenne d'imbrattare anche nuovamente quei lunghi capelli e quelle vesti, tuttochè in minor grado, ci pare sia di cattivo gusto, per non dire poco rispettabile, lo esporre le proprie ed altrui sottili nel nuovo battuto dai piedi di ognuno.

Sovente volte, visitando certi palazzi reali o ministeriali o pubbliche gallerie, nel vedere la maggior parte far atto di ammirazione dinanzi a certi arazzi, copie quasi fedeli di quadri dei più celebri pittori, sorridendo in testa dicevo fra me: ciò che colpisce questo volgo non è già il bello, il vero, l'ardito dell'opera, ma le difficoltà superate è un ammirazione che consiste a quella che inducono prove alla vista di quelle sfere concentriche nelle quali certi artisti cercano sprezzano anche di pazzesca e lavoro. Per non abbiamo sempre seguito con pena questi lavori, ed ecco il dubbio che l'artista tappezziere ha preteso di lottare col pittore quando non abbia corretto di nuovamente copiarlo. Se almeno queste copie si facessero su dipinture fatte appositamente da grandi artisti per essere riprodotte sul tessuto, come fecero talora i Raffaello, i Giulio Romano, i Primaticcio, i Vouet, i Il Prunier, i Van der Meulen, i Coypel, gli Audran, gli Audry, i Van Loo, i Desportes, i Lebrun ed altri, sarebbero lodevoli come l'opera di un Vela quando prende a far modelli per vasi di vero Lebrun di majoliche e porcellane di C. Richard, di un David e di un Prudhon che modellarono per le fonderie di bronzo degli Erk e Dorsod e dei Durenne. Ciò che a noi pare poco ragionevole sono gli sforzi fatti dagli artisti in arazzi per copiare i quadri degli antichi pittori e non già con quei colori vivaci che probabilmente adoperarono, ma con quelle tinte imbrunite dal tempo e da una lunga esperienza agli agenti esteriori.

Quante volte nello assistere e cooperare ai lavori del laboratorio di chimica e di tintoria della celebre manifattura dei Gobelins a Parigi abbiamo avuto da deplorare colle stesse nostre illustre maestre la somma di effetti sinistramente nervosi, che ci obbligavano a sprecare tanto tempo nel ricercare modo di riprodurre tante gamme di colori scoperti che nuovamente non figuravano nella tavolozza del pittore del quadro medesimo che i nostri artisti avevano commissione di copiare (1).

E pensare che tanta pazienza del chimico, del tintore e dell'artista nel produrre e collocare a suo posto migliaia di tinte, di sfumature non una delle quali era di colore pure e schietto (quale probabilmente venne usato dal pennello del pittore), si spendeva per coprirsi d'ammirazione degli effetti che già non avevano prodotto sul quadro incognito del fumo delle candele e dal sino delle persone nelle chiese, dall'aria e dalla luce nei musei e nelle gallerie?

Supposto che nel fare gli arazzi o tappeti nuovi conservati i principii di armonia di contrasto di colori e di tono, converrà fare il possibile perchè questa armonia si conservi, e non accada che dopo un certo tempo la cosa rappresentata mutino di colore e di aspetto, che per esempio delle carnagioni non rimanga più che un po di rosaccio o di bianco sporco nei volti, ed in luogo delle vesti verdi o paonazze non resti altro che azzurro più o meno sbiadito, e là dove prima era del giallo più non si veda che una nota di amaranto o di aranciato, come per lo appunto si vede al più di novanta oggi nei vecchi tappeti che si mettono come adornamento di pubblici edifizi e massime nelle solennità religiose.

Conviene adunque pertanto per evitare i cambiamenti che possono rendere irriconoscibili i più stupendi capolavori nell'arte degli arazzi come nella pittura è quella della stabilità dei colori, senza non si può intendere come si può raggiungere di una gamma armonica quando la necessità per l'artista di conservare relazione alla natura delle tinte adoperate, ed alla loro resistenza all'azione della luce, dell'aria ed altri agenti esteriori, a cui le loro opere potranno essere sottoposte.

Per compiere alcune opere talora si richiedono parecchi anni, dopo di che saranno esposte, per molti dire, continuamente alla vista del pubblico, egli è quindi evidente che per tali lavori bisognerà escludere tutti i colori fugaci per quanto puri ed eleganti essi sieno, e non deve essere che dopo aver avuto assicurazione dall'esperienza sulla loro stabilità che l'artista potrà ammettersi nella sua tavolozza (2).

---

(1) Chi scrive studiò cinque anni nel laboratorio di chimica applicata alla tintura col prof. Chevreul. (A.)

(2) A prova di quanto ora venimmo di dire potrebbero citare parecchi arazzi che oggidì si conservano nelle gallerie di pubblica esposizione dei Gobelins, e tra questi, quello della *Sacra Famiglia* di Raffaello, il cui originale

EFFETTI DI CONTRASTO DI COLORE

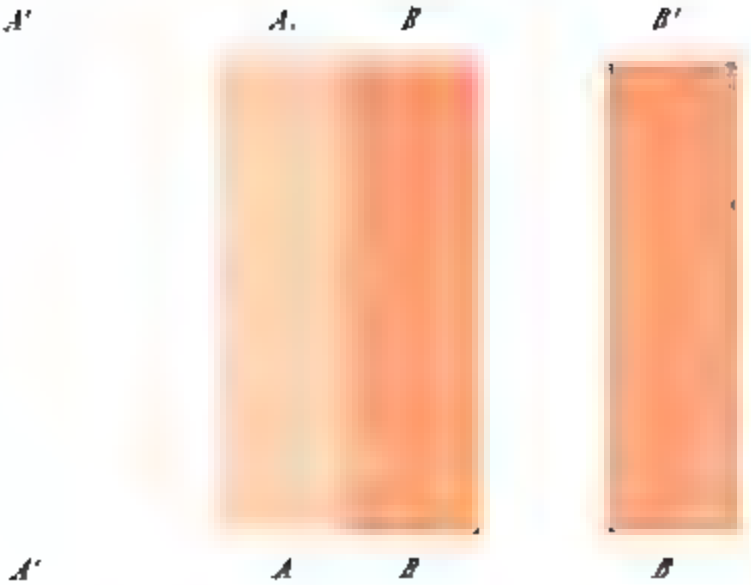
Il verde è eguale nelle quattro zone

aumento di violetto il verde perde della sua intensità prendendo del quello complementare del violetto mentre da indaco al rosso si fa più intenso per l'aggiunta del verde complementare del rosso medesimo

EFFETTI DI CONTRASTO DI COLORE

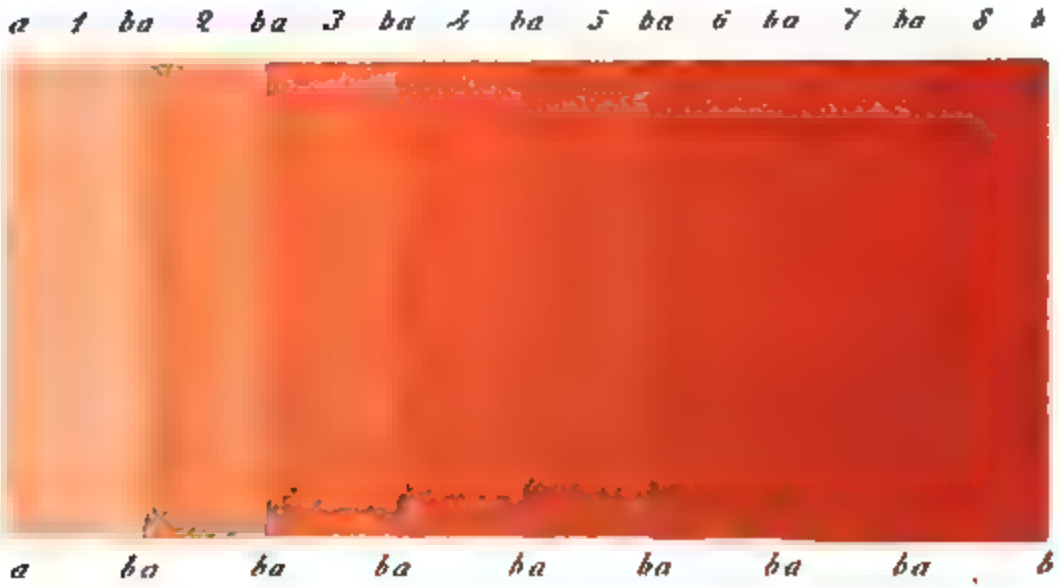
Il violetto è eguale nelle quattro zone

Il violetto posto sull'arancio pare più intenso per la mescolanza dell'arancione complementare dell'arancio; il violetto medesimo sembra invece più calmo e più bello per l'aggiunta del violetto complementare del giallo.



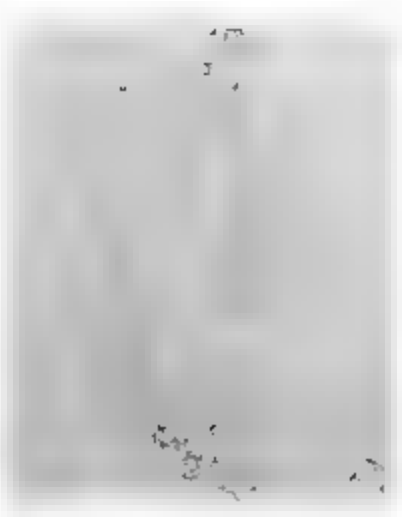
A e a A' sono di un rosso chiaro eguale

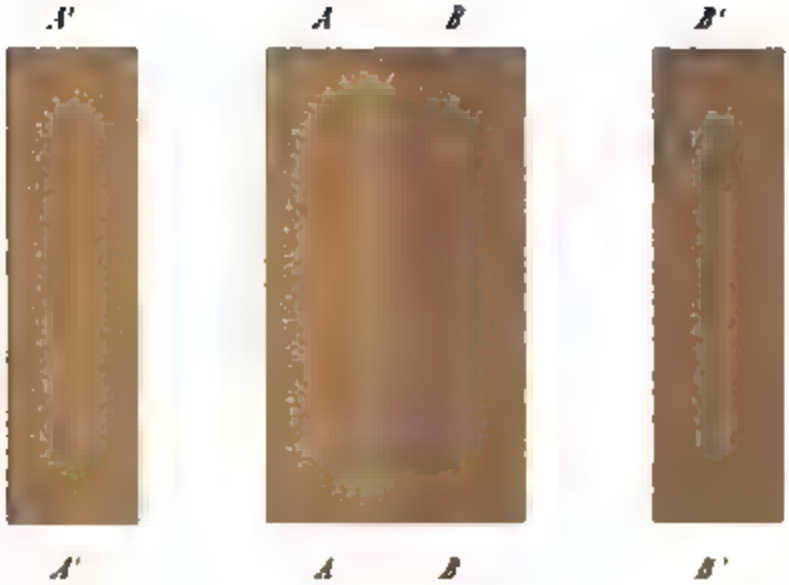
B e B sono di un rosso del doppio più intenso ed eguali



EFFETTI DI CONTRASTO DI TONO

Il colore è uniformemente distribuito sulle diverse zone





A e a A' sono di un azzurro chiaro eguale

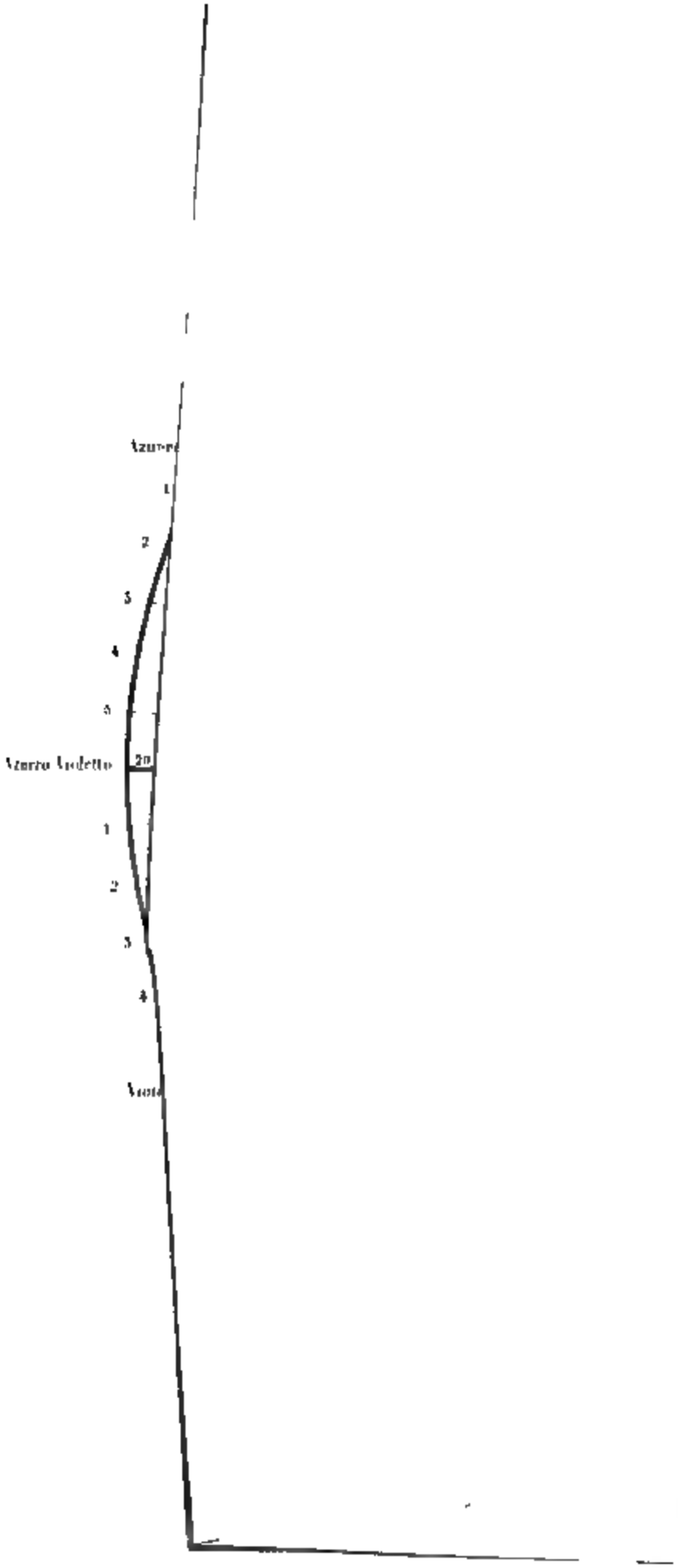
B e B sono di un azzurro del doppio più intenso ed eguali

EFFETTI DI CONTRASTO DI TONO

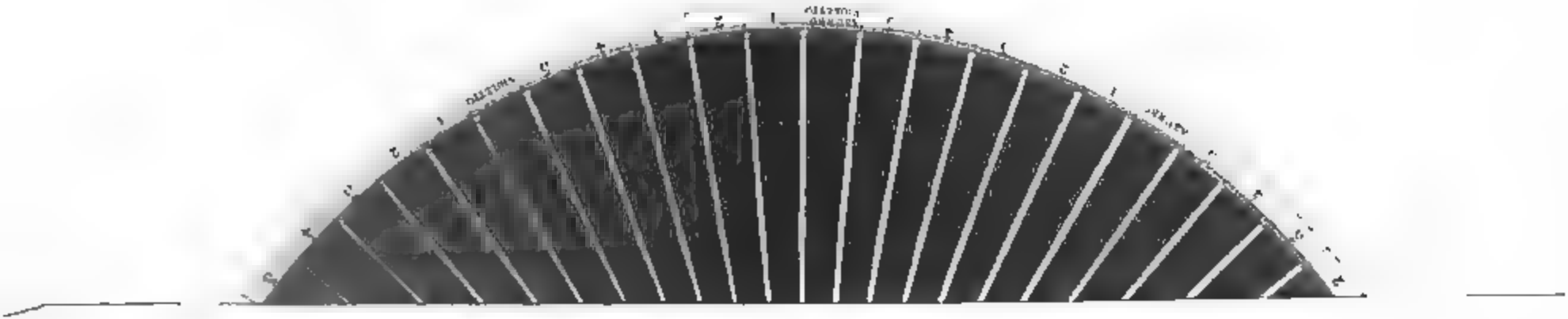
Il colore è uniformemente distribuito sulle diverse zone

COLORI PRODOTTI PER EFFETTO DI CONTRASTO DEL FONDO DEL DISEGNO

Il Bigio del disegno è identico per la cornice e per tutti i fondi diversamente colorati


Azurro
1
2
3
4
5
Azurro Violetto
20
1
2
3
4
Vuoto

16 DIC 1871



10 DEC 1871

-J n. 1872

BLANCO

Qualora avessimo a scrivere di proposito sul gusto le fasi di decorazione, piuttosto che una storia sui colori, sarebbe ora il caso di parlare della convenienza dei mobili e adornamenti riguardo alla loro destinazione speciale e alla materia prima che in essi sarà dominante, vi sarebbero poi da fare delle considerazioni relative ai paesi ed al tempo, e probabilmente ne emergerebbero dei rilievi morali sugli uomini e sulle cose, sulle correlazioni che in ogni epoca si osservano nelle diverse forme di progresso e di decadenza nell'arte, nella scienza, nella morale, tutto insieme sulla forza produttiva delle nazioni, ma di ciò un altra volta e altrove.

COLORI PER LA PROFUMERIA (*prof.*). — Il profumiere ha d'uopo di valersi di varii colori per trasfondere tinte gradevoli alle diverse composizioni addolcenti, lenitive, odorifere che spaccia per l'uso della toletta, e deve sceglierli sempre tra gl'innocui, acciò non ne venga danno nè alla pelle, nè ai bulbi dei capelli e della barba, e meno poi, quando siano assorbiti dai pori dell'epidermide, non arrechino nell'interno perturbazioni più o meno gravi allo stato. Il valersi de saponi, acque, e manchiamo liquide e sciolte non è cosa di poco momento, sì pel tono della tinta che pel colore della tinta stessa, onde fa d'uopo avere molta pratica su ciò, sapere l'effetto che si trae da tali materie più che da altre, conoscere quale il colore più adatto per ciascuna composizione, tener conto anche del nome che loro si dà e delle abitudini prevalse negli argomenti, adattarsi ai gusti, ai capricci della moda e perfino a quelli predominanti nei luoghi in cui si vuole spacciare i prodotti.

I colori più usati sono il *verde*, il *giallo*, il *rosso*, il *roseo*, il *viola*, il *colore dim fiore di malva*, il *bruno* ed il *nero*. Diremo di ciascuno in particolare.

Verde. — Pel verde si fa infusione nell'alcole di foglie secche di diverse piante, in ispecie di quelle delle spinacce, salvia, erba, seccati al sole o nella stufa in corrente di aria calda. La pomata di viola mammola e quella di canna tingono l'alcole pure di verde, per macerazione, avvertendo che il tono riesce più gradevole quanto più vecchia è la pomata. L'estratto di viole e quello di canna quando sono recenti hanno colore verde cupo, trascorso qualche tempo, acquistano un verde che meglio piace all'occhio.

Per tingere di verde le *pomate* e gli olii si prendono foglie di spinaci o di noce, e si tengono infuse nel grasso e nell'olio, che ne pigliano un bel verde. Essendo che sono della materia colorante, si tolgono, se ne aggiungono altre al corpo grasso e si fa altra infusione, ripetendo la detta operazione finchè abbiasi un verde intenso.

Per dare il verde ai saponi, dapprima si fondono insieme, con avvedutezza per le proporzioni, 100 chil. di sapone con 3 a 7 chil. d'olio di palma fresco; così facendo diventa giallo; ma aggiungendogli da 55 a 85 grammi di azzurro di smalto finissimamente polverizzato e stemperato in 25 centilitri di acqua si ottiene il verde.

Talvolta si dà il verde col cromato di potassa o di piombo, aggiungendo poi l'azzurro. È pratica da non seguire, dacchè i cromati sono pericolosi.

A dare il verde alle *polveri* si usano le foglie fresche di spinaci, prezzemolo, foglie di noce od altre foglie verdi, polverizzate e miste con amido.

Tra gli azzurri da consecrare al giallo per conseguire il verde potrebbesi anche adoperare l'azzurro di Prussia, l'endaco, i quali non sono nocevoli.

Giallo. — I gialli si danno comunemente dai profumieri colla zafferano, coll'olio di palma e la curcuma.

Si può comunicare un bel giallo di arancio all'alcole facendolo macerare con pomata di giunchiglia, dacchè il polline del fiore ingrassa la sugna od altro grasso della pomata, d'onde si colora poi l'alcole. Si colora pure l'alcole colle radici di curcuma, per infusione.

Colla zafferano si tingono le *acque* e le *emulsioni*.

Rispetto alle pomate, il giallo si dà colla giunchiglia e coll'olio di palma, la pomata alla rosa possiede un giallo più cupo che non quello di giunchiglia, ma di minore potere tintorio dell'olio di palma. Il giallo le deriva dal polline delle rose qualora si prepari per macerazione del fiore col grasso fuso.

Per ingrallire gli olii non si conosce ingrediente opportuno, nè potrebbesi adoperare il così detto olio di palma, dacchè non è liquido, ma di consistenza butirracea.

Rosso, *roseo*, *viola* e *malva*. — Si fanno oramai coi colori detti di anilina (vedi CATRAME [COLORI DERIVATI DAL]), chiamati fucsina, dacchè l'alcole li scioglie facilmente, anzi può dirsi è il loro solvente naturale.

Gli olii, i grassi, la cera, le spermaceti si tingono

---

si trova nella gran sala dei pittori italiani al Louvre, che stette parecchi anni nel telaio, per questo stupendo lavoro si adoperarono quasi esclusivamente colori incoerenti. Così si potrebbe dire della *Trasfigurazione* della stessa artista, non che dell'*Assunzione* del Tiziano, che si eseguivano nel tempo che noi passammo a Gabelina.

Nel rivedere le bozze di questo scritto non possiamo far a meno che di rimpiangerci amicamente su quel passato, quando, pieno l'animo d'avvenire, vedevamo compiersi tanti capolavori quando eravamo occupati a formare la galleria delle materie prime tecniche e industriali che noi medesimi avevamo proposto ed iniziato. Ora tutto è bruciato! (A.)

di rosso coll'anona ed arganetta. Per colorare l'olio si pone un chilogrammo della radice contusa in recipiente che si possa tenere in bagno maria, si copre coll'olio (di oliva o di mandorle) e si tiene in caldo per varii giorni. A termine di questo tempo si passa per tela e si conserva per l'uso. Se mai fosse riuscita poco colorata, si ripete la digestione a caldo con nuova radice. Si adopera per le pomate e gli olii, come ingrediente colorante.

Colle soluzioni alcoliche dei varii colori di anilina si dà il rosso, il viola ed il marrone agli olii ed alle pomate, ovvero vi si mischiano soluzioni dei detti colori fatte con glicerina. Le acque e le emulsioni pigliano pure questi colori molto facilmente, ma per le emulsioni non si deve conservarle troppo a lungo, perchè depongono la materia colorante.

Rosso bruno. — Si ottiene il rosso bruno dalla radice di ratania infusa nell'alcool, ovvero col sandalo rosso o col legno di cedro infusi similmente. I profumieri francesi preferiscono il legno di cedro per dentifrici liquidi.

Bruno. — Si possono colorire di bruno i saponi colla terra di Siena o la terra d'ombra polverizzata, ma è da preferire il caramelo (vedi CARAMELLE e COLORI PEI LIQUORISTI) sì pei saponi che per le acque. È poi da avvertire che il caramelo non è solubile negli olii e nel alcool di vino.

Nero. — Non si conosce nero che sia veramente solubile nell'acqua e nell'alcool, ma l'inchiostro della Cina, per la grande tenuità delle sue particelle, si emulsiona con liquidi e vi rimane diffuso per lungo tempo. Per sapone e le pomate nere, volendo procedere con economia, si usa il nero fumo, mescuglio dapprima con olio, che poi si mesce in quantità bastevole per conseguire il tono voluto.

COLORI PEI LIQUORISTI (*liqueur*). — I colori che si trasfondono ai liquori molto conferiscono al medesimo di più grato per sapore e per la fragranza, chè anzi talvolta tornano nocivi alla squisitezza dell'abboccato, onde si sogliono usare più a contentare le fantasie del pubblico che a una vera utilità. Ma, comunque sia, dacchè è necessario accomodarsi ai capricci ed alle abitudini degli acquirenti, l'abile liquorista dovrà almeno procurare di scegliere tra quelli i quali la pratica gli abbia insegnato che non alterano nè fragranza nè sapore, e che non possono apportare nocumento alla salute di chi li prende.

Rosso. — Pel rosso fino, o carminio, si i confettieri che i liquoristi sogliono usare la ricetta che fu già riprodotta in questa Opera a pag. 626 del volume III, dalla quale ottengono le diverse gradazioni dal rosso cupo al rosa secondo le proporzioni onde la aggiungono nei liquori. Per il rosso ordinario si valgono della formola seguente:

Cadhear in polvere	chil.	2
Alcool di 85° centesimali . . .	litri	5

Si pongono le materie in recipiente di vetraria, come quelli, cioè, delle bottiglie da birra, e si fa infondere per quattro giorni, agitando di tempo in tempo, poi si filtra e si conserva. Volendosi un colore più carico, si riversa l'alcool sopra nuova dose di cadhear.

Un altro rosso si prepara con

Orcello in pasta . . .	chil.	2
Alcool di 85° cent. . .	litri	5

Si procede come per l'antecedente, e serve pel cremisi ed il violaceo, che si può modificare e renderlo al rosso con aggiungervi un poco di caramelo.

Giallo. — Si preparano gialli colla zafferano, colla zafferanone e cartamo, colla curcuma, col caramelo e zucchero caramellato.

Collo zafferano si adopera

Zafferano di buona qualità	gr	125
Acqua . . .	litri	2

Si mescola un litro dell'acqua, si scalda ad ebollizione, e si versa tutto zafferano contenuto in recipiente che non dev'essere ben chiuso. Si filtra per panniolino, spremendo dopo il raffreddamento, si scalda a bollitura l'altro litro di acqua e vi si infonde il residuo dello zafferano, si lascia in digestione, si filtra e spremo, si uniscono le due infusioni e loro si aggiunge 1 litro di alcool di 85° cent., affinchè il colore possa conservarsi. Il residuo che si ritrasse dalla seconda infusione si ripiglia con 1 litro di alcool di 85° cent., ad estrarne ciò che gli rimanesse di materia colorante, e la nuova infusione si tiene a parte per colorare gli assenzi.

È un colore che si usa per tutti quei liquori ai quali non può nuocere il sapore di zafferano, ma non converrebbe allorquando, guastando, si scemasse resa meno gradevole l'abboccato. Volendosi dallo zafferano un colore insipido, si modifica il modo di procedere. Si procedono a tale effetto

Zafferano	gr	125
Acqua . . .	litri	4

Si stende lo zafferano con uguaglianza sopra setaccio di crine, e si colloca il setaccio entro bacino, in cui si versa l'acqua, che si scalda a bollitura finchè sia ridotta a metà volume. L'acqua evaporando toglie l'odore allo zafferano. Si aggiunge l'alcool per conservare il colore.

Il giallo di caramelo si prepara come fu descritto nel vol. III di quest'Opera, a pag. 685, ovvero secondo i trattati di liquoristeria, prendendo

Melassa di canna o della raffineria	litri	12
Acqua	»	5
Cera vergine . . .	gr	10

Si versa il melasso in bacino a fondo conico, vi si

mette la cera e si scalda forte, agitando di continuo con grande spatola di legno, per impedire che si attacchi al fondo, e quando la caramelizzazione sia al debito grado (la qual cosa si conosce dall'odore e da un poco di aderenza della materia alla spatola), si toglie il bacino dal fuoco, si posa in terra, vi si versa a poco a poco ed agitando l'acqua, già intiepidita tra 50 e 60° c., da ultimo si passa per setaccio di crine.

La cera è adoperata, perchè senza di essa il melazzo gonfierebbe di troppo nel bollire e minaccierebbe di traboccare.

Col caramelo si ottiene un giallo di più toni, dal più carico al più lieve, in ispecie per le acquavite. Con 1 litro si colorano da 1000 a 1200 litri di acquavita di 84° centesimali, dimezzata con acqua fino alla forza voluta del liquore. Nella coloraziona se il caramelo è di buona qualità non produce intorbidamento, onde si devono rigettare que' caramelli forniti dal commercio che tingano poco e che facciano intorbidare l'acquavite.

I gialli colla curcuma e colla zafferano sono biasimati dai liquoristi, tanto più che, da quanto pare, l'uno e l'altro posseggono azione purgativa. La curcuma è di poca forza colorante; lo zafferano fornisce tinte troppo fugaci.

Giallo d'oro — Si usano per colorire il *curaçao*, e si preparano con maniere diverse, secondo che si tratta di un liquore sopraffino, o mezzo fino. Pel sopraffino si adopera:

Legno di Fernambuco . . .	chil.	4
Cremore di tartaro . .	gr.	60
Spirito di curaçao sopraffino . .	litri	10

Si dispone il Fernambuco a strati, in recipiente di arenaria, interponendo tra gli strati una spolveratura del cremore, si versa l'alcole e si fa macerare per otto giorni. Si ripete l'infusione con altro spirito di curaçao, e si ottiene una seconda infusione che giova pure a colorire.

Si ottiene anche un bellissimo colore pel detto scopo, con

Legno di Fernambuco .	chil.	2
Acqua	litri	16
Carbonato di potassa . .	gr.	6
Allume di Rocca polv.	»	90
Cremore	»	60

Si bolle l'acqua col carbonato di potassa in bacino di rame, vi si getta il Fernambuco e si continua la bollitura fino a metà del volume dell'acqua, si toglie dal fuoco e si aggiungono l'allume ed il cremore; si passa per setaccio di crine.

Certi liquoristi per colorire il curaçao si valgono eziandio dell'*ematina* (principio colorante del campeci), prendendo:

Ematina	gr.	100
Alcole di 85° centesimali . .	litri	2

Si fa macerare per due o tre giorni, agitando di tempo in tempo. Volendosi subito il colore, si procede per via di scaldamento nel bagno maria, oppure si scioglie l'ematina nell'acqua.

Con 100 gr. di ematina si possono tingere 100 litri di curaçao.

Il Fernambuco, il Brasile, l'ematina colorano di roseo, ma bastano alcune gocciole di acido acetico o tartarico perchè passino al giallo d'oro od ambraceo. Si dovrà tuttavolta non eccedere col acido, essendo che sbiadirebbero al giallo chiaro, e qualora si fosse ecceduto si correggerà con qualche gocciola di una soluzione di carbonato di soda o di potassa.

Azzurro — I liquoristi si valgono del solfato di endaco od endaco solubile, oppure anche dell'azzurro di Prussia reso in istato di solubilità, e procedono nei modi che ora indichiamo. Per l'azzurro d'endaco si prende

Endaco polverizzato finissimamente	gr.	30
Acido solforico di 66 gradi all'areometro di Baumé . . .	»	300

Si fa sciogliere l'endaco nell'acido solforico, entro pallone di vetro, o fiasco d'arenaria, agitando di continuo finchè sia cessata l'effervescenza. Non potendosi adoperare quale si forma, dacchè darebbe sapore sgradevole, si versa in terrina di arenaria svernicciata e della capacità di circa 10 litri, si aggiungono 2 litri di acqua, e vi si mescono 500 gr. di marmo in fina polvere, agitando con spatola di legno finchè abbia cessato l'effervescenza. Si lascia deporre, si decanta e si filtra, sopraffondendovi 25 centilitri di alcole di 85° centesimali, acciò si conservi meglio.

Si perfeziona quest'azzurro mescendolo prima dell'operazione colla polvere di marmo, sciogliendolo in 8 litri di acqua, e facendovi bollire per un quarto d'ora un pezzo di mollettone bianco e nuovo, il quale s'impadronisce di tutta la materia colorante. Si estrae la stoffa dal bagno, si lava con acqua fredda più volte, e si fa ribollire in 6 litri di acqua alcalizzata con 5 gr. di carbonato di potassa. Il colore azzurro si staccherà e si scioglierà nell'acqua bollente. Si filtra dopo il raffreddamento e si scioqua ben bene la stoffa per servirsene altre volte. Il colore sarà conservato in recipiente di vetro o di arenaria, aggiungendogli 75 centilitri di alcole di 85° centesimali. È da preferire preparato in questa maniera a quello della precedente, perchè si è certi che nei liquori non formerà mai deposito.

Un altro azzurro è quello che si compone con

Azzurro di Prussia di ottima qualità	gr.	60
Acido ossalico	»	4

Si macina sottilmente l'azzurro, si mette in vaso coll'acido ossalico, vi si aggiunge acqua a poco a poco finchè sia tutto disciolto, e poi si feltra mescendola in ultimo con 50 centilitri di alcole. E siccome tal colore non è altro che l'azzurro di Prussia reso solubile con acido ossalico, così il lettore potrà esaminare i mezzi diversi con cui si può ottenerlo, in quest'Opera (vol. IV, p. 391), avvertendo che non potrebbersi usare in cambio altri azzurri solubili ivi descritti.

Verdi — Si può avere il verde di varie gradazioni mescolando uno dei gialli, o quello dello zafferano o l'altro del caramele, coll'azzurro d'endaco, col primo si ottengono il *verde pomo* ed il *verd'erba*; col secondo il *verde oliva* e il *verde di foglia morta*.

Le foglie di melissa, di veronica e di ortica, miste o separatamente, sono adoperate da certi liquoristi pegli assenzii, fini e mezzo fini, ma perchè il colore non formi posatura occorre che il grado alcoolometrico del liquore raggiunga almeno i 60° centesimali. La clorofilla fresca non servirebbe, e le parti verdi di certe piante con cui si colorano gl'assenzii in breve tempo svaniscono alla luce.

Viola — Il viola si forma mescendo il rosso coll'azzurro.

Considerazioni generali. — I liquori colorati soggiacciono facilmente ad alterazione della tinta col tempo. Quelli che traggono la materia colorante da quella naturale dei frutti, che siano ingredienti della loro preparazione, perdono la vivezza e tendono ad imbrunire od a ingiallire, nè fino ad ora si trovarono correttivi per impedire l'inconveniente.

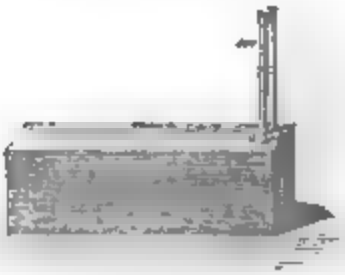
Quanto ai liquori di tinta gialla, invecchiando imbruniscono, e talvolta acquistano un nuovo colore, il quale o pel suo tono, o perchè denota stagionatura, è gradito agli acquirenti.

Per colorare i liquori sopraffini occorre che si faccia allorchè siano stati già commisti gl'ingredienti finali della loro preparazione, dacchè, in caso diverso, nel procedere all'ultima mescolanza potrebbero deporre o sbiadire. È necessario eziandio di aggiungere allume di Rocca in soluzione al liquore già colorato, acciò la tinta non muti. Bastano a tal uopo 15 gr. di allume sciolti in un bicchiere d'acqua per ogni ettolitro di liquore.

COLORIMETRIA E SAGGIO DELLE MATERIE COLORANTI (*chim. anal. e tecn.*) — Una materia colorante, o sostanza in natura, od estratto, o composizione, ha tanto di valore circa alla sua forza colorante, quanto contiene di principio utile, cioè di quel principio puro la cui risiede la virtù di colorare; e poichè non è facile colla semplice pratica dell'occhio esercitato di conoscere quale sia detto suo valore, perciò furono immaginati diversi mezzi coi quali determinarlo in maniera abbastanza precisa e sicura, se non in modo assoluto, a meno per via approssimativa. Noi verremo qui descrivendoli ad uno ad uno, avvertendo che si riferiscono alle materie tintorie, più che a quelle usate nell'arte del colorista e del pittore.

Colorimetro di Houton-Labillardière — Consta questo apparecchio di due tubi o canne di vetro cilindriche, per diametro e per grossezza di pareti eguali fra di loro, ed uniformi nella lunghezza (fig. 135), aventi ciascuna da 14 a 15 millimetri di diametro e 33 centim. di lunghezza. Sono chiuse a lampada la uno dei capi, e partendo dall'estremo

Figura 135.



chiuso sono divise, nel $^{4}/_{5}$ della lunghezza, in due parti di uguale capacità, di cui la seconda porta una scala ascendente divisa in 100 gradi.

Si ha una cassetta di legno, con due fori circolari e vicini nella parete superiore, pei quali entrano giustamente i due tubi, uno vicino all'altro, e scendono nell'interno della cassetta; a ciascuno dei tubi corrisponde una finestrina tonda del diametro di essi tubi. Dal lato opposto la cassetta ha dei pertugi, pei quali guardando tra la lunghezza di essa e il lato presso cui sono i tubi, si può osservare di che colore e di qual forza siano le soluzioni colorate che vi sono contenute. Dall'uguaglianza o diversità del tono si argomenta comparativamente qual sia la forza colorante della materia esplorata.

Tale valutazione è fondata sul fatto che, quando si abbiano due materie coloranti di uguale natura ed intensità, e siano sciolte a peso uguale in uguale volume di uno stesso solvente (acqua, alcole, etere, solfuro di carbonio, ecc.), si ottiene la parità perfetta del tono fra i due tubi, tanto che l'occhio non vi può discernere differenza; mentre che, se abbiamo materie della stessa natura e colore, ma di una intensità diversa, per la diversa proporzione di principio utile, quella che ne è più scarsa fornirà una colorazione più sbiadita. La diluzione di soluzioni uguali fra di loro, purchè fatte con uguali vo-

lorno del solvente, rende proporzionatamente ma ugualmente meno intensa la forza colorante della medesima, e la diluzione di una soluzione può intensa dell'altra quando è condotta al punto da avere la stessa forza colorante che nella meno intensa, dimostra quanto meno in questa si contenga di principio utile o colorante.

Spieghiamoci con un esempio. Prendasi un materiale colorante e se ne pesino due parti uguali, sciolgansi in volume uguale di acqua: il colore delle soluzioni non differirà di tono. Se per lo contrario si fosse sciolta una dei pesi in un dato volume di liquido, e l'altra in mezzo volume, l'intensità della seconda soluzione sarebbe tornata maggiore che nella prima, e per riuscire all'uguaglianza si dovrà aggiungere altro mezzo volume di solvente. Ciò posto, se abbiamo due estratti della stessa natura, ma tuttavolta di derivazione e fabbricazione diversa dall'altro, se si prendano pesi uguali di ciascuno e si sciolgano ciascuno in ugual volume di liquido, quello che darà meno colorazione si mostrerà più scarso di principio utile, e di tanto più scarso quanto più abbisognerà di liquido, aggiunto alla soluzione del più colorante, per ridurlo al tono di ugual forza di la soluzione del meno colorante. Il tono o forza adunque di colorimento in una materia tintoria solubile è relativo alla quantità di principio colorante che vi si contiene.

Per eseguire gli saggi col colorimetro è necessario che si abbiano campioni di nota bontà e fabbricazione per ciascuna materia colorante, che si tornano a tipo, cioè termine di paragone pel confronto delle materie da sottoporre al saggio. Supponiamo di avere un estratto di robbia ed anche, se vuolsi, radice di robbia da esaminare: si avrà a propria disposizione ed un estratto ed una quantità della radice che servono pel confronto. Si faccia decozione di detta radice (qualora si tratti di robbia in natura) tenuta per tipo: al di quella che si esamina: si pesi uguale in condizioni e con quantità di acqua uguali, si filtrino i due liquidi e si versino disgiuntamente nei due tubi fino alle 0° della scala accendente annessa a ciascuno di questi. Si rammenti che lo spazio compreso nei tubi dal fondo chiuso fino alle 0° della scala è uguale a quello compreso tra le 0° e 100°. Collocati i tubi nella cassetta, secondo ciò che si espose, si osserveranno per fori del lato posteriore, e quando si vegga che differiscono di forza colorante, si dovrà il più colorato fino al punto che pareggi il meno, aggiungendogli, cioè, del solvente a poco a poco, e chiudendo per ogni aggiunta, tornando durante lo chiudere l'estremo aperto col pollice del pollice. Conseguita la parità di tinta, si misurerà quanto di liquido occorse per conseguire l'effetto. Supponiamo che la soluzione della robbia in esame lunga (come suol essere) le più debole di colorimento, che quella della robbia tipica sia stata diluita fino a 80° della scala, siccome i volumi presi in principio di ciascuna soluzione corrispondevano ad uno spazio uguale a quello misurato dalle 100 divisioni della scala, così si avrà che, a parità di peso, mentre la robbia assaggiata colora un volume uguale a 100 divisioni quella che si tiene pel confronto ne colora uno uguale a 120 divisioni: dunque la forza colorante della robbia assaggiata sarà alla forza della tipica come 5 : 6. Nell'adoperarla adunque si dovrà usarne una proporzione maggiore per ottenere allo stesso effetto, che è quanto a dire che per venire al medesimo punto di colorazione, rispetto all'intensità 100 p. della robbia assaggiata equivarranno ad 83.3 della robbia tipica, ovvero 100 di questa a 120 dell'altra.

Analisi colorimetrica delle materie coloranti. — Lecweuthal applicò il permanganato di potassa e l'ipocloruro di calce al saggio volumetrico delle materie coloranti, partendo dal fatto, che per uno stesso principio colorante contenuto in un miscuglio, la quantità del reagente ossidante (acido permanganico, cloro attivo) sarà proporzionale a quella del principio stesso, affine di ridurlo ad un grado di scomposizione in cui abbia perduta la sua facoltà di colorare. Ma poichè gli occorrerà un indizio o contrassegno d'onde cogliere il punto giusto dello scolorimento, egli si valse del carmino azzurro o solfato d'endaco, aggiungendone una data dose nella soluzione da saggiare, trattandola coll'agente ossidante bachè la scolorazione sia compiuta, e, sottratta la quantità occorrente pel solfato d'endaco, deducendo dal di più adoperato il tanto del principio colorante che fu consumato dall'azzurro solubile dell'endaco.

Lecweuthal fece notare che l'azione dell'ipocloruro e del permanganato coll'endaco non è da assimilare a quella che produce l'ipocloruro suddetto nel processo cloromètrico di Gay Lussac, perchè, mentre nel processo di Gay Lussac l'ipocloruro non attacca l'endaco che dopo avere convertito l'acido solfoso in solforico, nella materia colorante opera contemporaneamente a distruggere l'endaco insieme col principio colorante organico che gli è mescolato per l'operazione. Ed in effetto egli verificò che l'azione decolorante procede di pari passo sopra ambedue le sostanze, onde l'ultima traccia dell'una si estingue quando l'altra dell'altra.

Per ciascuna materia colorante fa d'uopo che si abbia un campione o tipo, di cui sia stata valutata la resistenza all'ossidazione col mezzo dell'ipocloruro e del permanganato, perchè quanto maggiore sarà stata riconosciuta la difficoltà di ossidarla, ossia di distruggerla, tanto più si dovrà crescere la dose dell'endaco che le si dovrà accompagnare. Allora poi di essere sicuri di riuscire a risultati bastevolmente

concordi fra di loro, troverà che se mescoli un volume tale di soluzione d'endaco con quella della materia colorante, che l'endaco contenuto si doppio di ossigeno rispetto a quello occorrente per la materia colorante. Un esperienza preliminare di esplorazione condurrà a trovare le proporzioni relative convenienti all'uopo.

La soluzione di endaco dev'essere fatta in grande copia di acqua, e si misurerà coll'ipocloruro di calce per accertarsi se nello scolorare la soluzione rimanga di un giallo puro, ovvero passi al bruno od al rosso: nel secondo caso si dovrà rigettare e cercarne del migliore o prepararselo.

Ho non che arca alla soluzione d'endaco potranno nascere dei lumori che non servono esattamente all'uopo, considerando che Mohr nel suo Trattato di analisi *volumetrica* vi aveva riscontrato tre difetti principali: 1° che secondo il grado di dilunamento, ha uopo di quantità diverse d'ipocloruro per scolorire; 2° che, quando non si mescola esattamente il liquido da scolorire col ipocloruro che si aggiunge, occorre maggior copia dell'ipocloruro; 3° che, dopo essere scolorito l'endaco fino al verde, lasciandolo a sé continua a scolorire da solo. Lauwerthal sottoposto a controprova gli appunti del Mohr, e verificò che, tranne del primo, gli altri due non si manifestano perchè mappoi operare dall'analizzatore ed anche, rispetto al primo, l'inconveniente torna di nessuno effetto qualora non si proceda con soluzioni troppo concentrate. Egli si assicurò che un liquido formato di 5 cent. cubi di soluzione satura di indaco d'endaco, diluiti con 10 cent. cubi di acqua, ha uopo per scolorire di $^{1}/_{2}$ di più dell'ipocloruro che non un liquido di 5 cent. cubi della soluzione d'endaco e di 125 cent. cubi di acqua; e che da questo grado di diluzione si può salire bno alla proporzione di 5 cent. cubi della soluzione d'endaco con 1500 cent. cubi di acqua, senza che si manifesti variazione nel potere dell'ipocloruro a decolorarla.

Ma su questo potrebbe essere fatto un, cioè una data materia colorante con sensibile contentamento della stessa quantità d'ipocloruro, cioè a dire, se i diversi atomi che si estraggono nel saggio corrispondano al valore relativo della materia colorante. Il Lauwerthal non ha dubbio di affermare che le esperienze seguenti ne danno sicurezza, e ciò non solo quando la materia colorante è sola, ma pure quando è mista colla soluzione d'endaco.

Ciò premesso, diremo come si debba operare nell'esecuzione del processo. Prendiamo ad esempio, la cocciniglia ed il nemmeno. Quanto alla cocciniglia, si peseranno 4 gr. del mostro non polverizzato, e si farà bollire due volte per mezza ora con 750 centim. cubi di acqua stillata, ed una terza volta, ma per mezz'ora, con 500 cent. cubi. La bollitura si eseguisce in grande matraccio di vetro, e si prefisce la cocciniglia intera, perchè se polverizzata si attacca alle pareti del recipiente e si sottrae in parte all'esaurimento. Si mescono le decozioni e si concentrano per evaporazione fino al volume complessivo di 1500 cent. cubi. Per termine di confronto si misurano 100 cent. cubi della decozione ridotta come si disse, e si aggiungono 10 cent. cubi di acido cloridrico, e si diluiscono con acqua ed avremo un litro: e se ne determina il titolo coll'ipocloruro di calce. Supponiamo di averlo trovato per 9,5 cent. cubi dell'ipocloruro. Facciasi l'istessa prova per l'endaco, pigliandone 50 cent. cubi diluiti con un litro di acqua, supponiamo che lo scolorimento esiga 26 cent. cubi dell'ipocloruro. Unite insieme le soluzioni d'endaco e di cocciniglia con 10 cent. cubi di acido cloridrico ed acqua ad un litro, il titolo complessivo risulterà di 35,5 d'ipocloruro, come dev'essere. Se adunque la cocciniglia scelta di buona qualità per la prova di paragone, addimandò nelle proporzioni indicate 9,5 dell'ipocloruro, qualsivoglia altra cocciniglia che apparisca di un titolo minore mostrerà di essere più scarsa di principio colorante, e questo in relazione precisa col meno dei gradi che si ebbero a riscontrare.

Lauwerthal preferisce l'ipocloruro al permanganato perchè praticamente si accertò che formano dati più netti, e costano di usarlo diluito, preparato di recente, liquido e conservato nella oscurità. Per preparare un ipocloruro di forza costante il lettore non potrà che a governarsi delle indicazioni che furono esposte parlandosi della Cronometria in questa Opera. Per riconoscere con maggiore approssimazione il punto dello scolorimento, ovvero che fa d'uopo prendere un caraffone di un litro, collocarlo su piastra di porcellana bianca, e guardare dall'alto al basso, d'onde si potrà cogliere il momento in cui l'ultima traccia del verdognolo passerà al giallo puro.

Questo il metodo da seguirsi per altre materie coloranti solubili nell'acqua, come la grana di Avignone: solo è da modificare se la decozione con un dato peso o in due o tre volte, cioè fino all'esaurimento, e se ne mischia una quantità tale colla soluzione d'endaco che occorra per scolorire la materia colorante la metà di dose dell'ipocloruro che si trovò necessario ad scolorire la proporzione della soluzione d'endaco che le si deve mescolare, osservando tali cautele che il titolo totale di scolorimento per le due soluzioni misto corrisponda, entro certi limiti, ad un terzo per la materia colorante e a due terzi per l'endaco.

Se poi la materia colorante è tra le insolubili nell'acqua acidulata, non si riesce a tingerla tutta, e perciò in allora non è da usare il processo descritto.

Quando torni indispensabile di operare a temperatura superiore dell'ordinaria, si può andare fino a

36° cent. senza notevole variazione nella quantità dell'ipoclorito pel decoloramento, ma da 36 a 52° se ne deve impiegare in copia maggiore, almeno $^1/_{10}$ di più per l'endaco. Adunque nel caso mentovato sarà indispensabile che si sperimenti la soluzione di endaco alla temperatura più opportuna per eseguire l'assaggio.

Circa poi al solvente, quando debbasi adoperarne uno diverso dall'acqua, si darà la preferenza a quello che, mentre sia capace di sciogliere la materia colorante, non produca precipitazione coll'endaco, nè reagisca coll'ipoclorito di calce e col permanganato di potassa. Per tale riguardo tornano di difficilissimo trattamento la robbia e la garanzina, tanto che non si riuscì a sciogliere in modo da sottoporle alla maniera di prova che qui fu descritta.

Collardeau immaginò uno strumento per determinare il potere colorante delle soluzioni contenenti qualche materia che le colori, il quale strumento consta di due tubi o canne fermate stabilmente ed orizzontalmente sopra un sostegno, che si possono allungare o raccorciare come un cannocchiale, impermeabili dalla luce, e chiuse agli estremi con dischi di vetro. Le pareti mobili di ciascuna canna portano una scala, col mezzo della quale si conosce a colpo d'occhio quanto siano distanti dai due dischi di vetro.

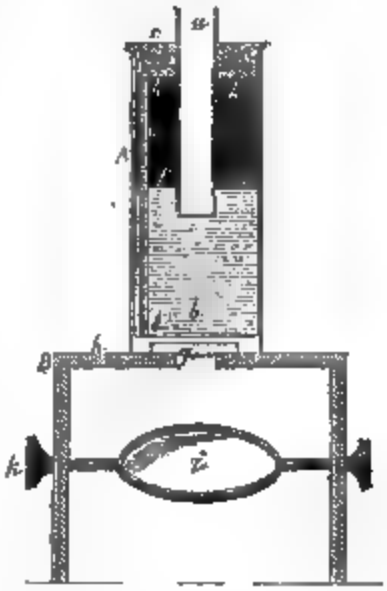
Per procedere all'assaggio devesi aver preparata la soluzione tipica o normale da porre in confronto con quella che si vuole esplorare, come pel colorimetro di Houtton-Labillardière, e si versano in campanelle dello stesso diametro, qualità e grossezza di vetro, che si piglia scolorito, indi si collocano nello stesso piano, verticali, poi vi si dirige lo strumento, e si guarda col doppio cannocchiale, allungando i due cannocchiali, od uno solo, finchè le due tinte, viste per essi, appaiano di intensità uguale (fig. 136). Se le due soluzioni furono preparate in modo non diverso, cioè colle stesse proporzioni della materia colorante normale e di quella che si assaggia, e coi medesimi solventi e nelle stesse quantità, i valori del potere colorante dell'una e dell'altra staranno fra di loro in ragione inversa delle distanze dei dischi di vetro che chiudono gli estremi delle canne.

A. Müller perfezionò e semplificò il colorimetro descritto, onde ne faremo parola subito dopo. Consta di un cilindro verticale A (fig. 137), destinato a ricevere il liquido colorato, ed è chiuso al basso da una lastra di vetro *c*, pulita, incolora e ben piana. Porta da un lato una scala divisa dal basso all'alto in millimetri, ed è chiuso da un anello di sovero *ee*, nel quale è fissato il tubo di vetro *a*, che può essere inalzato od abbassato, e che è chiuso similmente nella parte sottoposta da una lastra di vetro piana ed incolora. Osservando orizzontalmente si può riconoscere a qual grado della scala corrisponda la parte inferiore del tubo. L'apparecchio così disposto dev'essere collocato su cassettina di legno B,

Figura 136.

entro cui è uno specchio *s*, simile a quelli con cui sono illuminati i microscopii, e che girandolo col mezzo dei rocchetti *k k*, può essere condotto a formare un angolo qualsivoglia: ha per ufficio di riflettere nei tubi A ed *a* la luce bianca del cielo

Figura 137.



annuvolato. Il raggio luminoso riflesso dallo specchio avanti di giungere nel tubo A passa per un disco di

vetro colorato *g*, posto in un foro circolare del coperchio della cassetta B, e di un tal colore, cioè, che sia complementare di quello del liquido colorito. Per conseguenza è indispensabile che si abbia una provvista, per le diverse soluzioni delle materie colorandi, di vetri con tinte differenti, così gialli per le azzurre, verdi per le rosse, azzurri per le gialle, rossi per le verdi.

Dopo che sia stato collocato il disco sulla cassettina, ed accresciuta o diminuita l'intensità della soluzione del liquido, si deve (qualora il tono di tinta del vetro sia stato scelto opportunamente) riuscire alla luce bianca guardando attraverso il tubo e il disco, cioè attraverso la soluzione colorata e il vetro complementare. Si può, profondando o sollevando il tubo *a*, ottenere diverse intensità della colorazione, abbassandolo essa apparirà più indebolita. Si terrà nota del punto a cui si alza il tubo, mediante la scala graduata, allorquando la luce che passa tra i due mezzi si manifesta bianca.

Notato il *punto di neutralità* del liquido normale, si viene a replicare la prova colla soluzione colorata da sperimentare, e si muoverà verso il basso o l'alto il tubo *a* finchè abbiasi colto il detto punto. Gli effetti saranno in ragione inversa delle altezze della colonna liquida, cioè delle distanze esistenti tra il fondo del tubo mobile e e quello del cilindro fisso A.

Assaggio colorimetrico per via di tintura. — Dacchè in qualunque operazione di tintura non si adopera mai che un grado di calore, il quale non oltrepassa quello dell'acqua bollente, e siccome deve procedersi all'assaggio con tutte le cautele occorrenti, perciò si userà il bagno maria o quello a vapore d'acqua. Inoltre è necessario disporre la cosa in modo da eseguire parecchi assaggi ad un tempo, avendo per conseguenza le condizioni identiche per ogni assaggio. A questo uopo si avrà una caldaietta di ferro o di rame, con coperchio pertugiato da quattro a dieci fori, entro cui si possano introdurre campanelle, piena di acqua a metà, e scaldata con carbone, e comunicante con generatore a vapore. Le campanelle avranno la capacità, per ciascuna, di 150 a 200 cent. cubi e non più, e vi si porrà la materia colorante, il solvente e due pezzi di stoffa da tingere.

Per eseguire la prova fa d'uopo avere predisposte una scala di pezze e di matassine già tinte con una materia colorante tipica o normale, e si procederà a quella in due maniere per determinare il valore della sostanza colorante.

1° Si prende una serie di campioni della sostanza, ciascuno di un peso speciale e noto, e si tingeranno nel tempo stesso pezzetti di uguale grandezza della medesima stoffa o matassine del peso dei pezzetti, ed eseguita la tintura, si farà il confronto colla serie dei pezzetti colorati normali. Si giunge per tal guisa a determinare quanto della materia colorante abbisogni affine di conseguire un dato tono, che sia uguale a taluna delle pezzette della serie, e si vedrà quanto fosse necessario di valersi di più in peso od in meno della materia colorante per rimanere agli effetti della materia tipica.

2° Si pesa una data quantità della droga, si prepara il bagno di tintura, si esercita tingendo piccole pezze, uguali, della medesima stoffa, tuffandovi prima una poi l'altra, fino all'ultima, e si contano. Il numero delle pezzuole che occorsero per l'esaurimento completo, il loro peso totale, e il paragone coi campioni della serie tipica daranno il valore relativo della materia colorante assaggiata.

Si darà la preferenza ad uno od all'altro manierа di procedere, secondo che la pratica avrà insegnato più opportuno, dacchè non si potrebbero precisare le condizioni più proprie per ciascuna qualità di colore senza troppo lunghi particolari.

Può succedere che abbiasi a determinare non solo il valore colorante, ma pur anco il tono e radezza del colore. A questo si giunge meglio col mezzo della stampa. Si macina un po dell'estratto o della materia colorante (da più grammi ad un mezzo per le sostanze molto coloranti, come sono i colori detti di anilina) con mucilagine di gomma arabica molto densa, e si stampa su flanella di lana bianca. Si lascia seccare; si espone al vapore in corrente (si vaporizza) e si lava blandamente. Perchè si abbia operato egualmente con un colore tipico, si avrà dal confronto la differenza od ugaglianza del tono.

Un nuovo colorimetro fu immaginato dal Duboscq, derivato dal suo decolorimetro, che si usa per gli assaggi delle raffinerie, ma di esso si tratterà in DECOLORIMETRO.

COLOSTRO (*chim. per.*). — Il latte parecchi giorni avanti o dopo il parto ha l'aspetto più chiaro di quello che normalmente apprezzasi, e ne differisce eziandio per la composizione. Stando all'analisi di Simon, conterrebbe 4 per 100 di caseina, 5 per 100 di materie grasse, e subito dopo la nascita, 7 per 100 di lattosa o zucchero di latte.

Lassaigne fece l'analisi del colostro della vacca prima e dopo il parto, così da 42 giorni in precedenza fino a 30 dopo lo sgravamento, ed ottenne quanto è riferito nell'annessa tabella.

Tavola sinottica indicante le proprietà fisiche e chimiche del colostro e latte di vacca prima e dopo il parto

Giorni	Colore	Sapore	Densità	Effetti del calore	Reazione sul tornasole	Acqua p. 100	Rapporto tra il vol. della crema e del siero	Materia butirracea	Albumina	Soda	Caseo	Zucchero di latte	Acido lattico libero
42 g. av. il parto	azzurro giallegn.	sciocco, mucilagin., salato	1,063 a 5°	si coagula	inazzurra	78,4	200 a 800	consistenza molle	albumina	soda libera	»	»	»
22	id	id.	1,062 a 8°	id.	id.	78,2	200 a 800	id	id.	id.	»	»	»
21	id.	id.	1,064 a 7°	id	id	78,1	200 a 800	id	id	id	»	zucch. di latte	ac. latt.
11	bianco	dolce, lievemente zucch.	1,040 a 8°	non si coagula che in parte	arrossa un poco	78,8	200 a 800	consistenza più soda	id.	»	caseo	id.	id.
giorno del parto	id.	id	1,039 a 8°	id	id	78,2	200 a 800	id	id.	»	id	id.	id
4 g. dopo il parto	id.	dolce e zuccheroso	1,035 a 8°	non si coagula	arrossa	79,8	200 a 800	id.	»	»	id	id.	id
6	id	id	1,033 a 7°	id	id.	82,0	188 a 812	consistenza più molle	»	»	id.	id	id.
20	id	id.	1,040 a 7°	id.	id.	89,0	78 a 923	id.	»	»	id.	id	id
21	id.	id.	1,040 a 6°	id	id.	88,0	59 a 941	id.	»	»	id.	id.	id
30	id.	id.	1,038 a 5°	id	id.	90,0	64 a 936	id	»	»	id.	id.	id

Analisi del colostro della donna e di alcuni animali

Colostro della donna (Simon).

	Immediatamente dopo il parto	Latte normale della donna
Acqua	828,0	887,6
Materie grasse	50,0	25,3
Caseina	40,0	34,3
Zucchero di latte	70,0	48,2
Ceneri	3,1	2,3

Colostro di asina.

	An di Simon	Altre analisi	
Albumina coagulabile dal calore	116,0	198,3	129,9
Caseina	8,0	28,9	25,0
Materie grasse	5,6	8,0	8,5
Zucchero di latte	43,0	13,4	28,6 (a)
Acqua e sali	827,4	737,0	814,0

Colostro di vacca e di capra.

	Vacca (Chevallier ed Henry)	Id (Bouss.)	Capra (Simon)
Albumina coagulabile dal calore	150,7	151	245
Caseina	20,0	»	30
Burro	26,0	26	52
Zucchero di latte	traccie	36	32
Acqua	803,8	784	641
Sali	»	3	»
	1000,5	1000	1000

Colostro di cagna (Simon).

Caseo	174,0	146,0
Burro	162,0	133,0
Sostanze estrattive	29,0	30,0
Sali	14,0	14,8
Acqua	657,4	628,0
	1036,4	1005,8

COLUMBIO (*chim. gen.*). *Vedi* NIOBIO.

COLUMBITE (sin. *Ferro columbato*, *Baierina*, *Torrelite*, *Niobite*, *Groenlandite*, *Dianite*) (*chim. min.*). — Columbato e tantalato di ferro e di manganese, con proporzione variabile di altri metalli. Dalla differenza di composizione che vi si riscontra trassero origine alcune varietà, diversamente denominate; così la baierina di Rabenstein, ecc., in Baviera, la torrelite di Middletown negli Stati Uniti; la groenlandite di Groenlandia, e la dianite di Bodemais, pure in Baviera.

Cristallizza nel sistema trimetrico, si sfalda facilmente nel senso delle seconde faccie laterali, ed è raramente compatta. Durezza 6; peso specifico — 5,4.. 6,5. È di color nero di ferro, o nero bruno, talora iridescente; la polvere è rosso-bruna. Opaca, fragile, è infusibile al cannello, e fa divenir bruno il vetro di borace. Fusa colla potassa caustica, la columbite si decompone, e trattata con acido solforico o con acido idroclorico, dà, coll'aggiunta di zinco metallico, un colore azzurro.

I *Varietà di Middletown*, analisi di Rose. II. *Varietà di Bodemais*, analisi di Rose. III *Varietà dei Monti Ilmenici*, analisi di Oesten IV. *Varietà di Chanteloube*, analisi di Damour

	I.	II.	III.	IV.
$(CbTa)O^5$	79,62	81,34	76,66	78,74
SnO^2	0,47	0,19	0,42	—
FeO	16,37	13,89	14,29	14,50
MnO	4,44	3,77	7,55	7,17
CuO	0,06	0,10	—	—
CaO	traccie	traccie	0,54	—
UO	—	—	0,54	—
	100,96	99,29	100,00	100,41

Il giacimento della columbite trovasi nelle pegmatiti, nel gneiss e nel granito propriamente detto, specialmente nei già nominati luoghi. La *groenlandite*, varietà di Groenlandia, si trova nella criolite in brillanti cristalli.

COLZA (*Brassica oleracea*) (*chim. agron.*). — Si dà volgarmente questo nome a quella specie di cavolo che è meno lontana dal tipo della specie, e che viene coltivata principalmente pel suo seme, che somministra un olio stimato nelle arti, particolarmente quale sostanza illuminante, e nelle fabbriche di sapone. Appartiene essa alla famiglia delle crocifere, ed i botanici moderni non la nominano solo come dicemmo poco sopra, ma molte volte aggiungendo al sostantivo l'aggettivo *campestris*, col quale poi I De Candolle vuole si metta eziandio quale secondo aggettivo quello di *oleifera*, porta le foglie intiere, alcun poco carnose e colorate in verde azzurrognolo

La sua coltivazione in Francia non è gran fatto antica, stantechè vi fu introdotta da poco più di un secolo, ma oggidì copre estesissime campagne della Fiandra, dell'Alsazia, del Belgio e di tutti gli scompartimenti settentrionali del paese primo nominato.

Quantunque l'olio che si estrae da seme di colza non serva qual condimento nei cibi, tuttavia gli agricoltori ocolati l'apprezzano moltissimo, sì per l'ali-

(a) Le cifre di questa riga nella seconda e terza analisi corrispondono al titolo seguente *materie estrattive, traccie di zucchero e sali*

bondanza dei prodotti che se ne conseguono, come per la facilità con cui si può introdurre in un avvicendamento, ed eziandio perchè, eseguendo la sua coltivazione abbondanza di concimi, diligenza nel tener mondo il terreno dalle erbe malvagie, può considerarsi quale pianta che apra le rotazioni di coltivazione intensiva, senza che le engrazie sue ulteriori per gran fatto al terreno, giacchè può darsi che se ai medesimi si restituissero e la focaccia che rimane dai semi spremuti, e la paglia, e se ne esportasse semplicemente l'olio, la terra rimarrebbe ricca egualmente come era prima, oltre ad essere benissimo preparata ad accogliere il frumento od altri cereali che entrassero di seguito negli usi successivi di rotazione.

Se non che è ben difficile che si avveri questo che noi diciamo della colza, stantechè la focaccia che se ne ritrae riesca un ottimo mangime pel bestiame. E siccome il bestiame è un consumatore di concime e non un produttore, così ne avviene che una parte e dell'azoto e dei fosfati, anche nei poderi meglio tenuti, ma esportata sotto la forma di latte o di carne, ovvero, quando trattisi d'azoto, sfugga per le vie respiratorie, e questa poi va incurabilmente perduta.

Due sono le principali varietà della colza, le quali si distinguono perchè sono coltivate in stagione diversa. L'una, piantata nel settembre, va incontro ai grandi freddi senza sofferenze, l'altra, nella primavera. Esse si riconoscono per avere la prima gli organi assai meglio sviluppati, e dare maggior rendita di semi da olio, l'altra per essere più sana e di rendita più parca, ed è che gli agricoltori ricorrono a quest'ultima solamente allorquando ne inverno assai rigoroso avesse fatto perire molti piedi della prima, oppure se si trovano di aver a che fare con un terreno molto umido e tenace, che non permettesse alla colza invernenga di vegetarvi prosperamente. Quest'ultima è forse la ragione più giusta, giacchè la colza della prima varietà può subire una rigidezza di clima grandissima. Rousset ha pubblicato in un giornale alcune osservazioni fatte da lui, dalle quali apparirebbe che allorquando la colza è coperta dalla neve, la temperatura dell'aria può discendere fino a 18° sotto lo zero senza che per questo ne sia fra e si alteri, ed un freddo di — 12° sempre impunemente, quand'anche non sia chiusa dalla neve.

Abbiamo detto che la pianta di colza è assai pregevole pei prodotti che somministra, e passiamo a provarlo.

Il seme dà una quantità di olio eccellente da bruciare e per le fabbriche di sapone, e lascia una focaccia buonissima per nutrire il bestiame, la paglia è pure mangiata avidamente dal medesimo, e può dare un alimento sanissimo di non poco pregio.

La quantità di materia oleosa che trovasi nel seme di colza varia da 30 a 41 per 100, ma dessa non si estrae tutta col mezzo della torchiatura, anche ripetuta. Per determinarla esattamente fa d'uopo mettere in digestione i semi nell'etere o nel solfuro di carbonio, liquidi che sciolgono interamente la sostanza grassa, seguendo il processo suggerito dal Boussingault per tutti i semi oleosi.

A tal uopo si versa la materia pesata in una bottiglia, e vi si infonde il solvente, senza bisogno di riscaldare il miscuglio. Dopo alcun tempo si toglie il liquido, poi la semente viene porfirizzata e trattata con una nuova quantità di etere o di acido solfocarbonico, proseguendo così fino a tanto che, lasciata cadere una gocciola di solvente sopra una lamina di platino, questa evapora senza lasciar residuo. Allora si versano i liquidi mescolati in una capsula di porcellana, della quale si prese preventivamente la tara. L'etere od il solfuro evaporano spontaneamente, e l'olio rimane, si riscalda qualche tempo a bagno maria per iscacciare le ultime tracce di sostanze volatile, poi si lava il residuo coll'acqua, allo scopo di esportarne i pochi materiali che potrebbero essere stati tolti dall'etere, e non sono grassi.

Con questo processo semplicissimo, suggerito dal chimico poc'anzi nominato e messo in opera dal Morcle di Nantes, trovossi che i semi di colza contenevano 31,44 per 100 di olio. Ma tale quantità, l'abbiamo già detto, può variare, a seconda della composizione del terreno, dei concimi che si amministrarono a quest'ultimo, e del clima sotto la cui influenza ha vegetato.

Quest'ultima circostanza nella coltivazione della colza non ha poca importanza, giacchè essa non si confà ai climi asciutti e caldi, ma vuole quelli che sono brumosi ed umidi. È per questa ragione che nel suo *Manuale per l'agricoltore* il Coppari assegna la coltivazione della colza all'Italia settentrionale.

Ecco difatti quanto differivano nella composizione immediata tre varietà di semi di colza, raccolti il primo nell'Alsazia, il secondo a Saumur, il terzo a Belle-Isle, secondo i dati forniti dal Boussingault e dal Morcle.

	Semi di		
	Alsazia	Saumur	Belle-Isle
Acqua	11,0	4,35	2,56
Olio	50,0	30,12	38,50
Materie organiche non azotate	12,4	51,36	55,44
Materie organiche azotate . .	17,4		
Legnose . .	5,2		
Ceneri . . .	3,9	4,17	3,50
	100,0	100,00	100,00

La miglior rendita che si può conseguire in semi sarebbe di chil. 2400 per ettaro, che darebbero chil. 955 in olio, lasciando una focaccia pesante 1300 chil. Ma il Dombasle coltivando la colza a Roville non ne potè mai ottenere più di 21 ettolitri di seme, pesanti chil. 1428, ed una rendita in olio del 30 per 100, talchè da un'ettaro conseguiva chil. 428 di olio.

Tale differenza, che è grandissima, non devesi tanto imputare nella rendita al difetto dei grani, quanto anche alle imperfezioni del torchio, per le quali una buona porzione d'olio rimane nella focaccia. Infatti il Boussingault da 1256 chil. di semi bellissimi, raccolti nel 1842 e che pesavano chil. 66,93 l'ettolitro, ne ebbe

Olio	chil.	513,88
Focaccia	»	629,50
		1143,38

cioè da 100 di colza ne aveva:

Olio	chil.	40,81
Focaccia	»	50,12
Perdite	»	9,07
		100,00

mentre da altra parte l'analisi dimostrava che nel medesimo seme esisteva non meno del 50 per 100 di olio.

La quantità d'olio che rende un seme torchiato è tanto più grande quanto meno esso contiene di amido e di legnoso, non che di principii albuminoidi, perchè tali sostanze se ne imbevono e non lo cedono altro che ai solventi, e giammai alla semplice pressione. Così il formentone o grano turco, che pure contiene dal 7 al 8 per 100 di olio liquido, non ne dà traccia se venga torchiato.

Alcune osservazioni eseguite da quel diligentissimo orticoltore che era il Vilmorin ci forniscono dei dati molto interessanti sul numero dei semi oleosi che si trovano in un litro, e su quello che cade in un metro quadrato di terreno quando si semina.

Al dire di questo autore, un litro di semi di colza pesa gr. 675, e nella stessa misura stanno 168,750 semi, mentre sopra un metro quadrato se ne possono lasciare 76.

Se la semente è pregevole per l'olio che si ottiene da essa, non lo è meno ancora per la focaccia che lascia. Questa può essere adoperata direttamente quale concime, ed a tal uopo esalta le proprietà fecondatrici del letame, qualora si mescoli a questo. I Fiamminghi usano diluire nel concime comune, o nel composto di orina ed escrementi umani, al quale danno il nome di *gadou*, delle focaccie di semi oleiferi, e le spargono con questo sui campi che debbono poi seminare a lino, o papaveri, od altre piante da coltivazione intensiva.

Ordinariamente la focaccia di colza, usata come ingrasso, si spande alla volata, polverizzata che sia, e dà ottimi frutti. Migliori però si conseguono attenendosi nel somministrarla al precetto di Schwertz, il quale consiglia di mescolarvi un poco di calce. Abbenchè il Boussingault riprovi il suggerimento dello Schwertz, adducendo la ragione che la calce sviluppa l'ammoniaca nella quale si traducono i composti azotati della focaccia, quando fermentino; tuttavia crediamo che quello che diceva l'agronomo alemanno abbia un grande fondamento di verità. E la nostra persuasione noi la fondiamo sopra il seguente fatto, prima di tutto, che fu osservato dallo scrivente (A. Selmi). Venti chilogrammi di focaccia di una pianta oleosa furono lasciati nelle migliori condizioni volute dal Boussingault, mentre altrettanti vennero mescolati alla calce estinta e raffreddata. Si polverizzarono i panelli primi allorquando si doveano spandere sul terreno, mentre i secondi erano rimasti quasi due mesi in mucchio colla calce, chiusi in una cassa d'abete. Dopo questo tempo avevano formato un magma denssimo, che si dovette polverizzare a colpi di martello. Amministrati i due ingrassi in un'estensione quadrata di 8 metri per lato, sopra un orto di terreno assai freddo ed argilloso, i risultati che se ne conseguirono sopra alcune crocifere furono meravigliosi per il panello misto alla calce, di quasi nessuna importanza pel secondo, benchè poi nel secondo anno il prodotto delle leguminose (i fagiuoli) riuscisse maggiore nel quadrato che avea ricevuto il panello semplice.

Forse questa circostanza è dovuta al fatto che l'olio, il quale essendo ancora esistente nel panello, non si è fin allora alterato, riesce nocivo alle piante, mentre la calce ne aveva neutralizzati i malefici effetti. Il panello di colza è un potente ingrasso, e la sua stessa composizione ce lo dice. Eccola come ci è data dal Malaguti.

Materie organiche	61,65
Sali solubili	5,55
— insolubili	0,95
Fosfato di calce	6,50
Azoto	5,55
Acqua, olio e sabbia	19,80

La quantità di azoto che contiene (5,55 per 100) fa che 100 chil. della medesima equivalgano a 1390 chil. di buon concime comune di stalla, tanto per l'azoto, quanto per l'acido fosforico.

Infatti le ceneri della semente di colza analizzate dal Rammelsberg diedero i seguenti risultati

Potassa	25,18
Calce	12,91
Magnesia	11,39
Perossido di ferro	0,62
Acido fosforico	45,95
— solforico	0,53
— carbonico	2,20
— cloridrico	0,11
Silice	1,11
	100,00

Il Rautenberg ha avuto la pazienza di calcolare dalla quantità di materie minerali che contiene il panello o focaccia di colza, quanti chil. ne siano necessarii per sostituire quello che esportano 50 chil. delle raccolte delle seguenti piante, e ci diede le cifre che riportiamo

Frumento	40,7
Segala	44,3
Orzo	38,5
Avena	23,1
Piselli	74,4
Fagiuoli	85,3
Colza	74,3
Navoni	57,2
Barbabietole da zucchero	26,8
Patate	51,8

Se il panello di colza è un eccellente ingrasso, non è meno pregevole qualora si amministri quale foraggio al bestiame, che misto alla paglia lo mangia avidamente e ne ingrassa. Considerata sotto questo aspetto, la focaccia di colza contiene, secondo le cifre dateci dal Pourian:

Acqua	104
Sali	73
Materie indigeste	92
— grasse	100
Zucchero, amido, ecc.	325
Albuminoidi	306
	1000

Azoto 4,92.

Forse i lettori troveranno, e vi è di fatto, una certa differenza fra le cifre dateci dal Malaguti e quelle che in quest'ultima analisi abbiamo riferite; ma si troverà giusta la differenza, se si rifletterà che il primo chimico ci dava l'analisi del pane, e considerandolo quale ingrasso, per cui dobbiamo ritenere che presto o tardi tutto l'azoto vada a vantaggio dello strato coltivabile, mentre una porzione dell'azoto che entra nell'alimento sfugge sotto forma di materie indigeste, come lo fa porzione di quello che trovasi nella crusca di frumento e di altri cereali.

La paglia di colza possiede anch'essa la sua importanza, o si consideri come materiale da far letto al bestiame, quindi capace di convertirsi in letame, come anche se si amministri, in particolar modo i gusci delle silique che portano il seme, quale materia alimentare.

Boussingault e Payen trovarono nella medesima 7,5 per 1000 di azoto quando sia in istato naturale, ed essiccata completamente 8,6, e 3,0 di acido fosforico. Se non che questa è una semplice media, giacchè la paglia della colza differisce dalla corteccia della siliqua, contenendo quest'ultima maggior quantità di materia secca, della qual cosa si assicurò Isidoro Pierre, il quale nei proprii studii sopra queste diverse parti trovò che, mentre colla essiccazione le silique perdevano 119 di acqua, la vera paglia ne perdeva 126, rimanendo le prime 881, la seconda 874. Al dire dello stesso chimico, la paglia comune di colza contiene in media

Acqua	121,50
Materie combustibili	815,14
Ceneri	63,36
	1000,00

Molti dopo il Pierre hanno analizzate le ceneri della paglia di cui discorriamo, e tutti diedero dei numeri poco differenti. Da questi però si può avere una media, quale ce la dà il Grandeau nella seguente tabella

Acqua	170,0		
Ceneri	39,9	Potassa	9,7
		Soda	3,9
		Magnesia	2,1
		Calce	10,1
		Acido fosforico	2,7
		— solforico	2,7
		Silice	2,6
		Cloro	4,7
		Solfo	1,4
			39,9

Noi appositamente abbiamo riportati i numeri dati dal Pierre e quelli che ci sono indicati dal Grandeau, per fare le seguenti riflessioni. Ognuno vedrà che essi sono molto differenti, e tali differenze realmente sussistono, giacchè fa d'uopo notare che la quantità delle ceneri differisce molto nelle piante, a seconda delle circostanze nelle quali le piante stesse vegetarono, e l'esportazione di elementi utili non è solo indicata dal peso delle raccolte, ma eziandio dal maggiore o minore sviluppo che presero le piante medesime. Questa nostra asserzione viene pienamente confermata dal fatto seguente, che si riferisce precisamente alla coltivazione della colza.

L'Istituto agronomico della Prussia si era propo-

sto di sciogliere la seguente questione: *Quali sono le proporzioni di sostanze inorganiche che il terreno deve contenere per essere suscettibile di una data coltivazione*

Per dare una soluzione esatta di questo problema si deliberò di attenersi alle seguenti condizioni. Si analizzò il terreno, poi si mise a coltivazione la medesima pianta per tanto tempo fino a che vi prosperasse. Si doveva poscia analizzare nuovamente il terreno.

Questo era stato raccolto, per analizzarlo, sopra dieci o dodici punti degli appezzamenti di terreno che si assoggettavano all'esperienza. I saggi furono ben rimescolati per avere un tutto ben omogeneo.

Le esperienze furono eseguite sopra quattordici punti differenti del territorio prussiano, ed allo scopo di non complicare troppo le cose, due sole piante vennero scelte, i piselli cioè e la colza, dei quali si conosce il potere depauperante molto pronunziato. I campi destinati a tali coltivazioni dovevano essere stati concimati coll'ingrasso di bestie cornute, poi vi doveansi piantare delle patate, perchè si giudicò che con una pianta sarchiata si conseguirebbe la maggior possibile omogeneità nello strato coltivabile. Le esperienze ebbero principio nel 1846. Ed ecco quali ne furono i risultati per la colza.

Per non recare delle cifre inutili, daremo solo le quantità che i semi e la paglia di colza contenevano di potassa e di acido fosforico, non che il totale delle ceneri.

Semi di colza.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Acido fosforico	44,15	47,49	46,98	44,31	39,14	44,89
Potassa	24,38	22,70	25,75	21,85	22,46	23,98
Calce	15,89	14,65	13,20	26,40	14,81	14,48
Totale delle ceneri per 100	3,36	4,03	4,44	4,73	5,19	4,89

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Acido fosforico	47,30	41,45	36,75	40,07	40,68	44,16
Potassa	21,35	29,49	21,85	25,29	27,49	13,65
Calce	15,95	11,37	6,36	12,95	16,56	27,82
Totale delle ceneri per 100	4,90	2,44	4,87	4,40	4,79	4,18

Paglia di colza.

	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Acido fosforico	5,09	7,08	4,79	7,63	5,85	5,62
Calce	»	»	3,06	8,97	4,98	4,67
Potassa	»	»	9,71	16,34	36,90	9,83
Totale delle ceneri per 100			4,363	»	6,008	3,51

	7°	8°	9°	10°	11°	12°
Acido fosforico	3,05	9,54	»	11,82	7,66	»
Calce	6,16	9,27	10,31	3,94	2,73	5,13
Potassa	36,45	33,04	38,76	33,64	24,31	35,79
Totale delle ceneri per 100	3,72	2,85	4,28	5,181	3,976	3,808

Da questi numeri apparirebbe che la proporzione delle sostanze minerali è molto più costante nei semi di quello che sia nella paglia, particolarmente se si mettano a confronto le cifre che esprimono il quantitativo di acido fosforico esistente nelle diverse parti del vegetale.

Le tre analisi di uno dei terreni nei quali si eseguirono le esperienze, fatte da Boedeker, Marchand e Trommer, dimostrarono che in esso vi erano acido fosforico 73 per un milione. Durante i tre anni nei quali si eseguì l'esperienza, questo terreno diede continuamente della colza, ed i prodotti furono crescenti.

Ecco diffatti i raccolti che si conseguirono:

Anno	Semi	Paglia	Gusci
1846	216	2733	400
1847	88	1600	292
1848	600	2460	632

I semi di colza raccolti nel 1846 a Carlow lasciarono 4,89 per 100 di ceneri, e queste contenevano 44,9 per 100 di acido fosforico, dal che conseguirebbe che la colza contiene 2,2 per 100 di questo acido. La paglia della medesima diede il 3,5 per 100 di ceneri, contenenti 7,6 per 100 di acido fosforico, il che porterebbe a 2,6 per 1000 di acido fosforico nella paglia. Ammettendo che la composizione della colza sia rimasta costante per tutti e tre gli anni, le 1904 libbre di semi conterrebbero 19,88 di acido fosforico, e le 6432 di paglia 16,72, in totale 36,60, senza contare quello che va perduto coi gusci. Ora questa quantità forma 0,018 centesimi della terra arativa, nella quale non si trovava che 0,0073 per 100 di acido fosforico.

Da tutto questo però si vede come sia vero per se medesimo che la colza è una pianta la quale, sebbene, come abbiamo detto, non sia gran fatto depauperante, presa la cosa nel senso assoluto, lo è però relativamente, essendo una terra assai ricca. Rantenberg ha calcolato che una raccolta media di colza allo stato fresco, fatta sopra un terreno dell'Annover, spogli quell'appezzamento di terra il quale rende quintali metrici 186 di semente e paglia, delle seguenti materie minerali:

Totale delle materie minerali	chil	707,5
e fra queste		
Potassa	»	150,0
Soda	»	13,5
Magnesia	»	90,0
Calce	»	142,0
Acido fosforico	»	300,5
Silice	»	11,5
		707,5

Ammettendo la composizione del concime comune, che contenga 4 per 1000 di azoto e 2 di acido fosforico, una tale raccolta assorbirebbe non meno di 150.000 chil. di questa materia fecondatrice. E questo numero non sembra esagerato. Infatti il Girardin ammette che un ettolitro di semente estragga dal terreno 933 chil. di concime, elevandosi questa raccolta a chil. 10,400 di paglia ed 8200 di semi, questi ultimi equivalendo ad ettolitri 124, si ha per questi soli il dispendio in concime di chil. 120,000. La paglia poi contenendo azoto 7,50 per 1000, si avrebbe pertanto per quest'ultima un altro dispendio di chil. 19,000 di concime, il che in tutto porterebbe a concime chil. 149,000. Numero che, come ben si vede, non va lontano da quello che è segnato dal Rantenberg colle sue cifre in sostanze minerali.

Abbiamo detto però che, quantunque la colza sia molto esigente, non per questo sia depauperante. Rimanendo la paglia sul podere e incorporandovi le feccie, la perdita sarebbe insignificante. La raccolta da un'ettara di colza datasi dal Girardin è di 38 ettolitri, se è ben vero. Questi corrispondono a chil. 2500, e siccome la semente sta alla paglia nella proporzione di 80 : 100, così avremo di paglia e gusci chil. 3120. Da 100 di colza si estrae 40 chil. di olio, e ne rimangono 56 circa di focaccia. Si ha pertanto un residuo di focaccia corrispondente a chil. 1400, contenente azoto chil. 77,7, corrispondenti a concime chil. 19,400. La paglia, come abbiamo detto, ne rappresenta altri 4360, ed in complesso chil. 23,760. Il raccolto invece esporterebbe concime chil. 25,454. Non vi sarebbe pertanto una differenza altro che minima, la qual cosa sembra a noi dimostrata abbastanza.

COLZA (OLIO DI) (*chim. gen.*). — Si estrae per spremitura della *brassica campestris oleifera* (vedi COLZA, *chim. agron.*), la quale ne fornisce circa il 39 per 100.

È di color giallo, poco solubile nell'alcool freddo, solubilissimo a caldo nel medesimo, quando sia di un grado alcoolometrico di 0,913. Saponificandolo cogli alcali, fornisce due acidi grassi particolari, uno dei quali solido e cristallizzabile (vedi BRASSICO ACIDO) e l'altro liquido, ma solidificabile dall'acido nitrico.

Esposto al freddo, si rassoda a — 6° c. Possiede una reazione speciale sul nitrato d'argento, reazione che non appartiene agli olii di olivo, di sesamo, di papavero, di mandorle e di senape, e che giova per scoprirlo quando fu mescolato con quello di olivo, a cui si suole amoccare per falsificazione.

Abbasi un olio di olivo o di altro vegetale a cui si tema sia stato commisto quello di colza, gli si aggiunga doppio volume di etere, poi trenta goccie di soluzione alcoolica concentrata di nitrato d'argento, si agiti forte e si lasci a riposare all'ombra. Se vi ha olio di colza in proporzione notevole, lo strato inferiore del liquido appare bruno, indi nero; se ve ne ha poco, l'imbrunimento si manifesta dopo qualche ora, ma, in qualunque caso, è palese dopo la evaporazione dell'etere (Schneider).

COLZA (PURIFICAZIONE DELL'OLIO DI) (*chim. ind.*). — Si ha l'olio entro uno od a tre recipienti adatti, e vi si fa gorgogliare dell'aria con forza, per mezzo di un tubo che è nel fondo del recipiente, ed è perforato, acciò l'aria spintavi dentro n'esca a piccoli e replicati zampilli. Nell'atto in cui l'olio è in piena agitazione, gli si aggiunge a poco a poco dell'acido solforico concentrato (1 2 a 3 per 100), e si continua a spingere l'aria. Si forma schiuma nell'alto

che si taglia, e si separa l'agitazione, tagliando la schiuma ogni volta, ed in ultimo si ha verso un puro d'acqua di guisa che rimanga come sovrannuota dalla bella d'olio e dalla guazzolina d'acqua. Con lavacri di acqua calda si tolgono l'acido solforico e le impurezze.

Volendo compiere il processo si opera come siamo per dire. Il tino in cui si versa l'olio deve essere di legno, o può essere di altro materiale purchè foderato di piombo, poi prendendo che larga cosa tubo a spira telegrafico sia fondo, e che si esca di un lato, e si salda lungo la parete per congiungersi con apparecchio soffiante. Fu riconosciuto che per tal mezzo l'operazione dell'olio riesce egregiamente, ma può riuscire eseguendo per agitazione meccanica, purchè sia molto veloce ed in recipiente chiuso.

Nel tino l'olio può essere sottoposto a quattro replicate agitazioni coll'aria avvertendo che per ciascuna si ha una interruzione sufficiente perchè la schiuma si separi e venga tolta. Nel tempo della prima agitazione si aggiunge l'acido solforico, nella seconda si aiuta la formazione di nuova schiuma, la terza giova a muovere nuovamente nell'olio e ad incorporarvi un poco d'acqua (2 al 3 per 100 del volume dell'olio che si purifica) nella quarta si determina la formazione dell'ultima schiuma.

Durando le successive agitazioni per un periodo di un a sette ore si giunge ad avere l'olio nelle condizioni sufficienti per sottoporlo alla feltrazione. Prima di procedervi si lava l'olio con acqua fredda e si abbandona in quiete per una a due giorni, ovvero anche si trattiene di intervallo versando una via diversa dalla consueta. Si fa cadere l'olio da lavare in tinozza di legno o meglio di rame inargentato fortemente coperchiata, ma con più fori ne sommo del coperchio e vi si mette del vapore col mezzo di un serpentino di rame perforato, posto verso il fondo ed inclinato dal di dentro in avanti e dalla circonferenza al centro. Nel centro del fondo esiste della caldaia è innestata una chiave per l'uscita dell'acqua che vi si versa in principio e si scalda fino a bollitura dopo che si aggiunge l'olio. Si fanno bollire l'olio e l'acqua insieme, regolando l'immissione del vapore per un ora ad ancora e poco aprendo la chiave si la parte acqua e si ripete un secondo lavacro, con che rimane tutto tutto e resta. Quando vogliono, si può ripetere un terzo e quarto lavacro, con utile ma questa necessità assoluta, si aspetta quando si tratta di avere l'olio per l'illuminazione, e non come commestibile. Separata l'acqua si lascia in quiete perchè si depositi anche meglio da quella che rimane sottoposta e poi si fa cadere in tinozza di decantazione, la quale è di legno, internata nell'interno con lavacro di stagno e contenente un serpentino di rame stagnato e di stagno puro, non forcellato, e per cui circola il vapore che scaturisce dalla caldaia precedente o di bollitura. Nel fondo parte esterno un secondo serpentino tutto a forellini per cui la macchina soffiante introduce di continuo un getto d'aria allo scopo di agevolare l'evaporazione dell'umidità. Per sapere misurare e può complicarsene si può anche disseccare l'olio mille scaldarlo in caldaia comune posta su fondaco, ed agitando di continuo con qualche mezzo meccanico atto.

Quando si opera la disseccazione nella caldaia col mezzo del vapore, è opportuno che si abbia un refrigerante il quale deve essere formato di una canna ramosa col serpentino in cui circola il vapore della caldaia precedente, detta canna nell'uscire dalla caldaia è avvolgo a spira e si immerge in serbatoio d'acqua che si mantiene sempre fredda, di modo che il vapore che si sprigiona dalla caldaia di bollitura, dopo avere scaldato l'olio in quella di disseccazione si condensa in acqua liquida e si possa raccogliere. Tale artifizio giova per due ragioni: 1° perchè impedisce che il vapore si diffonda nell'ambiente in cui riuscirebbe molesto pel suo odore, 2° perchè dà modo di raccogliere un acqua, la quale si adopera per un operazione successiva sopra nuovo olio da depurare in preferenza dell'acqua comune.

Se pur vuolsi che la disseccazione sia più rapida e più efficace non si ha che da spogliare l'aria della umidità naturale, facendola gorgogliare e bollire in vasi appositi in cui sia versata dell'acido solforico.

La schiuma si compongono di un quinto di acqua inacidita e di olio e d'aria interposta. Lasciandola a sè per qualche ora si separano in tre strati: l'inferiore è acqua inacidita che può farsi uscire dal basso per la maggior parte; il medio di olio, che si aggiunge nel tino della purificazione, dopo di avere compiuto la seconda agitazione, il terzo di aria imprigionata con un poco di olio, che si getta in un tino a sedimentare affinchè col tempo lasciano nuova quantità di olio che si raccoglie.

Il descritto processo può valere per altri olii commestibili molto più dispendiosi come quello di oliva.

COMBINAZIONE CHIMICA (*chim. gen.*) — Esprime il fatto della nascita di una tra atomi ed atomi dei corpi di natura diversa elementari o composti, in modo da essere a prodotta un nuovo corpo, che contiene gli elementi dei componenti. Essa non avviene mai senza squilibrio termico od elettrico tanto che può dirsi che sia in genere può cagionare dal calore e dell'elettricità. Le combustioni e le correnti elettriche delle pile voltaiche corrispondono ad una combinazione che si compie e seguita a compiersi a tempo più o meno prolungati secondo che durano le quantità dei corpi che si vanno combinando.

In chimica azione si notare può riconoscere questo o riferirsi alle combinazioni dei corpi ed alle condizioni necessarie perchè si effettuino.

COMBURENTI (*chim. gen.*). — Allorquando un combustibile ma ridotto a temperatura conveniente perchè la sua attività chimica sia svegliata ed eccitata, potrebbe fondere, vaporare, gasificarsi senza altro effetto se non fosse involto od associato con altro corpo, al quale possa combinarsi, sviluppando nell'atto della combinazione una quantità notevole di calore libero. Al corpo che, nell'associarglisi, contribuisce indispensabilmente per l'effetto relato dello sprigionamento di calore fu dato il nome di comburente.

L'ossigeno è il comburente per eccellenza, ma non meno di esso sono comburenti il cloro, il vapore di solfo, il bromo, l'iodio, ecc., con questa tuttavia che il loro potere di contribuire alla combustione si restringe a casi di esperienze di laboratorio, mentre l'ossigeno interviene costantemente in tutte le combustioni naturali ed artificiali producenti effetti cospicui, incessanti, nella natura organica ed inorganica, nell'economia domestica, nelle arti, nelle industrie. In COMBUSTIONE è spiegato interamente quali le quantità del calore ingenerate dai combustibili, conforme alla loro natura diversa, e come, sia che il comburente agisca con lentezza o rapidità, la somma delle calorie sviluppate sia sempre uguale, per un determinato peso del medesimo combustibile, tranne che nel secondo caso lo sviluppo si compie in breve tempo, onde la combustione di palese effetto calorifico, e la luminosa, e nel primo, in lungo spazio, onde la combustione ancora e non manifesta per efficacia riconoscibile sensibilmente, tranne che mando strumenti termometrici squisitissimi.

COMBUSTIBILI e **COMBUSTIONE** (*chim. tecn.*). — Si dicono in generale combustibili quelle sostanze che sono impiegate nell'uso domestico e nelle industrie come sorgente di calore e di luce.

I combustibili possono essere solidi, liquidi e gassosi; i combustibili liquidi sono quasi esclusivamente impiegati all'illuminazione, mentre come mezzo di riscaldamento sono per lo più impiegati i combustibili solidi. Noi ci occuperemo più particolarmente di questi ultimi, considerando specialmente il loro valore come sorgente calorifica.

I combustibili che comunemente si impiegano a produrre calore sono il legno, i legni fossili, la torba, la lignite, il litantrace, l'antracite, il carbon fossile, il carbon di legna, il coke e pochi altri. Tutti questi combustibili possono classificarsi in:

Combustibili vegetali, legno, torba.

Combustibili fossili, lignite, antracite, litantrace.

Carboni, che sono in generale i residui della calcinazione di una materia non volatile, e che possono ridursi al carbon di legno, carbon di torba e coke.

Carboni artificiali.

La composizione chimica di questi combustibili è diversissima, alcuni sono formati quasi esclusivamente di carbonio puro, altri contengono dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'azoto allo stato di combinazioni non definite, in molti è contenuto del solfo sovente combinato a metalli, tutti poi contengono una quantità più o meno grande di sostanze minerali, che lasciano come cenere quando sono bruciati.

Poichè il potere calorifico di un combustibile dipende essenzialmente dalla sua chimica composizione, è indispensabile dare un cenno del modo come si conduce l'analisi di un combustibile. In generale queste analisi si limitano alla determinazione delle ceneri, del carbonio, dell'idrogeno e dell'ossigeno e azoto.

La maggior parte dei combustibili essendo igrometrici, prima di sottoporli all'analisi devono essere disseccati o una Ruta. Regnault nelle sue esperienze sui combustibili fossili li disseccava a 120°.

La determinazione del carbonio e dell'idrogeno si fa col processo che serve ordinariamente alla determinazione di questi elementi nelle sostanze organiche, ma sono necessarie delle precauzioni particolari per ottenere una combustione completa, poichè molti combustibili sono difficili a bruciare, a questo scopo giova sostituire il cromato di piombo all'ossido di rame (vedi ANALISI ORGANICA nel vol. I).

La determinazione dell'azoto si fa col metodo di Dumas, cioè misurando direttamente questo elemento allo stato libero (vedi nello stesso luogo).

La quantità delle ceneri si determina prendendo 10 grammi di materia in polvere sottile e bruciandola in una capsula di platino, ed agitando di tempo in tempo per rinnovare la superficie, curando sempre di esporre il combustibile ad una corrente di aria lenta e regolare, perchè altrimenti le ceneri, a causa della propria leggerezza, potrebbero facilmente essere trasportate. Siccome le ceneri di alcuni combustibili contengono molto carbonato di calce, per fare una determinazione esatta bisogna o convertire tutta la calce allo stato di ossido CaO, o al contrario saturarla completamente di acido carbonico, nel primo caso è necessaria una forte calcinazione, nel secondo, dopo l'incenerazione, si deve riscaldare sino al rosso la cenere, mischiandola con carbonato ammonico. Ecco ora una tavola della composizione chimica di alcuni fra i principali combustibili:

	Carbonio	Idrogeno	Ossigeno e azoto	Cenere
Legno (1)	49,70	6,06	42,35	0,18
Carbone di palma	70,72	4,55	23,49	1,23
» di quercia	70,62	4,10	17,07	1,28
» di ginepro	71,43	5,07	23,32	0,18
» di pino selvaggio	71,35	5,49	21,69	0,50
» di platano	68,87	4,79	25,57	0,74
» di salice	68,90	5,13	24,63	1,33
» di olmo	66,86	4,66	28,18	0,28
Torba di Vulcaire	57,05	5,63	31,70	8,58
» di Long	58,09	5,93	31,37	4,61
Antracite di Pensilvania	90,45	2,43	2,45	4,67
» del paese di Galles	92,56	3,33	2,53	1,58
Carbon fossile di Newcastle (*marescalla*)	87,95	5,94	5,41	1,40
» fossile di Alais (*grasso e duro*)	89,27	4,85	4,17	1,41
» fossile di Lavayssa (*grasso a lunga fiamma*)	82,12	5,27	7,48	5,13
» fossile di Blanzy (*secco a lunga fiamma*)	76,48	5,23	16,01	2,28
» fossile di Noroy (*secco senza fiamma*)	63,28	4,35	13,17	19,20
Lignite di Colonia	63,29	4,98	26,24	5,49
» di Dux	70,49	5,59	18,93	4,99

I combustibili, secondo la loro diversa composizione, si comportano in modo affatto differente, sia nel loro modo di bruciare, sia nella calcinazione in vasi chiusi.

Calcinati in vasi chiusi alcuni combustibili, come il carbone, quasi non subiscono nessuna modificazione o perdono solamente l'acqua igroscopica che contenevano, altri però forniscono delle sostanze di composizione diversissima, gassose, liquide e solide in tal modo si comportano quei combustibili che contengono degli avanzi organici. Non è qui il luogo di fare lo studio delle sostanze che si ottengono nella distillazione secca dei diversi combustibili, e ci basta accennare, a guisa di esempio, che il carbon fossile quando è calcinato in vasi chiusi, oltre a dare quel miscuglio complesso di gas che s'impiega all'illuminazione, fornisce molti idrogeni carburati liquidi e solidi, come la benzina, il toluene, l'etilene, la naftalina, ecc., delle sostanze ossigenate, come il fenolo e il cresolo, ecc. Il legno quando è calcinato dà pure prodotti di natura molto complessa, fra i quali, oltre a molti gas carburati, deve annoverarsi l'acido acetico, l'acetone, l'alcole metilico, ecc.

I combustibili differiscono ancora nel modo di bruciare; alcuni bruciano senza fiamma, altri con fiamma ed anche con fuligine. È facile prevedere che quei combustibili, i quali danno per la loro scomposizione delle sostanze gassose, debbano essere appunto quelli che bruciano con fiamma, mentre quegli altri che nella loro scomposizione non danno gas, debbono bruciare senza fiamma. Però anche questi ultimi in determinate condizioni possono dar luogo alla produzione della fiamma. Ciò avviene quando l'anidride carbonica formatasi nella combustione, prima di giungere nell'aria, attraversa uno strato di carbone scaldato, perchè allora essa si trasforma in ossido di carbonio, il quale poi viene a bruciare in contatto dell'aria. Lo stesso fenomeno può essere prodotto dalla presenza dell'acqua, la quale, come è noto, viene scomposta dal carbone riscaldato, nel modo indicato dalla equazione seguente:

$$\underset{\text{acqua}}{H^2O} + \underset{\text{carbone}}{C} = \underset{\text{idrogeno}}{H^2} + \underset{\text{ox. di carb.}}{CO}$$

cioè producendosi idrogeno ed ossido di carbonio, composti gassosi e infiammabili.

La fiamma poi di un combustibile può essere più o meno fuligginosa: danno quantità notevole di fuligine quei combustibili i quali, come il carbon fossile, somministrano per la loro scomposizione dei prodotti volatili idrocarburati. La produzione della fuligine si è interpretata supponendo che la combustione sia fumosa quando la quantità di ossigeno che alimenta la combustione è insufficiente alla completa trasformazione dei prodotti che contemporaneamente si volatilizzano, e quando il combustibile perde i prodotti volatili ad una temperatura inferiore a quella a cui questi possano infiammarsi. In alcune opere di chimica è anche detto che la produzione del fumo è dovuta a ciò che nell'infiammazione degl'idrocarburi, l'idrogeno, che è il corpo più combustibile, si ossida da prima, e se non resta più ossigeno per la combustione del carbonio, questo si precipita allo stato di

(1) Questo cifre sono la media dei risultati ottenuti da Chevandier analizzando diverse varietà di legno.

fatigue. Però queste spiegazioni non sono bastevoli, il signor Scheurer Kestner in una memoria pubblicata nel maggio del 1870 (*Annales de chimie et de physique*, t. XX, p. 98, 4ª serie) propone una teoria sulla formazione del fumo, che sembra molto più ragionevole. Il signor H. Sainte Claire Deville ha mostrato che quando un gas composto è portato ad una temperatura sufficientemente elevata gli elementi che lo compongono si separano, e se il miscuglio risultante da questa dissociazione è bruscamente raffreddato, si trova nel gas freddo un semplice miscuglio simile del gas primitivo; però se il raffreddamento ha luogo lentamente gli elementi si ricombinano producendo la sostanza primitiva. Dall'altra parte Berthelot ha fatto vedere che certi corpi composti, e particolarmente gli idrocarburi sottoposti a temperatura elevata, possono subire la formazione di nuovi composti a scapito degli elementi dei primi, e che questa trasformazione può essere accompagnata da un deposito di carbonio. Su queste due osservazioni Scheurer Kestner fonda la sua interpretazione della produzione del fumo. Infatti, supponiamo che si bruci del carbon fossile, succederà come una distillazione d'idrocarburi per effetto del riscaldamento; questi idrocarburi al contatto dell'aria si infiammano e consumano l'ossigeno circostante; ed essendo portati ad un alta temperatura, comportansi come un miscuglio di vapor di carbonio e d'idrogeno. Se a questo gas si offre una quantità d'aria sufficiente, la combustione sarà completa, ma se ciò non avviene, o vi ha un raffreddamento brusco sia pel contatto colle pareti del fornello, sia per effetto della corrente di aria fredda, si separerà del carbone allo stato di nero fumo e dell'idrogeno resterà libero, o si troverà, come è stato infatti trovato, nei gas della combustione. Si può anche supporre che l'idrocarburo prodotto pel riscaldamento del combustibile sottomesso a temperatura alta si decomponga, formando nuovi composti con deposito di carbonio; se l'aria arriva in quantità sufficiente, brucia il tutto, ma se l'aria manca, il nero fumo rimane mescolato col nuovo idrocarburo formato.

La produzione del fumo va quindi sempre congiunta colla parziale combustione dell'idrogeno contenuto nei combustibili, e perciò è una doppia causa di perdita in calore.

Dopo avere in tal modo dato un cenno della chimica composizione dei combustibili, e dell'azione che su di essi esercita il riscaldamento, passeremo a considerare il loro valore come sorgente di calore.

È noto che i diversi combustibili presi nella stessa quantità, non producono la stessa quantità di calore, ossia non hanno il medesimo potere calorifico. La quantità di calore che fornisce un combustibile dipende da due condizioni, cioè dalla sua chimica composizione, e dal modo onde è bruciato, noi ci occuperemo solamente della prima di queste due cause, e supporremo che il combustibile sia posto nell'atto della sua combustione nelle condizioni teoriche migliori per produrre più calore, e meglio, ci limiteremo ad esaminare la quantità massima di calore che un combustibile può produrre nel caso in cui la combustione venga alimentata dall'aria.

Conosciuta la composizione di un combustibile, si può facilmente dedurre la quantità di calore che esso è capace di sviluppare. Nel caso in cui il combustibile è formato di solo carbonio, la cosa si riduce ad un calcolo semplicissimo, fondato sulla conoscenza del calorico di combustione del carbone. Se poi il combustibile o uno col carbonio contiene idrogeno, allora conoscendo la quantità di questo elemento e calcolando la quantità di aria necessaria per fornire tutto l'ossigeno necessario a trasformarlo in acqua o anidride carbonica, si può anche ottenere facilmente la quantità di calore partendo dai calori di combustione dell'idrogeno e del carbonio.

Ma però generalmente i combustibili non contengono solamente i due elementi ternari, ma entra fanno parte della loro composizione anche l'ossigeno, l'azoto, l'acqua interposta e le ceneri. Vedremo che tutte queste sostanze tendono a diminuire il potere calorifico. Se l'ossigeno fosse allo stato di libertà nei combustibili, allora la sua influenza sarebbe piccola e basterebbe diminuire il suo peso da quello del combustibile, e calcolare sulla differenza quel che ottenuta per avere risultati esatti, ma esso si trova chimicamente combinato cogli altri elementi del combustibile, e quindi va sottratta la quantità di calore necessario a separarlo dalle combinazioni in cui si trova impegnato. Lo stesso può dirsi dell'azoto, il quale per la più si ne va o come azoto libero o come ammoniaca.

In quanto poi all'acqua bella e formata che il combustibile può contenere, oltre a diminuire la quantità della sostanza attiva, diminuisce pure il potere calorifico, perchè assorbe una notevole quantità di calore per volatilizzarsi.

Le ceneri infine rendono sovente la combustione difficile interponendosi nel combustibile.

Sebbene, come si è visto, quasi tutti gli elementi, tranne il carbonio e l'idrogeno che sono i produttori del calore, tendano a diminuire il potere calorifico dei combustibili, pure ordinariamente si considerano come perdite tutte queste sostanze, e si calcola il calore sviluppato da un combustibile sulla quantità di carbonio e d'idrogeno che esso contiene, però considerando solamente come idrogeno attivo la differenza che si ottiene sottraendo dalla quantità d'idrogeno totale contenuta nel combustibile quel tanto necessario a trasformare in acqua l'ossigeno che esso racchiude. Le cifre così ottenute, come è facile comprendere, sono approssimate, perchè si trascura il

calore assorbito dall'acqua, contenuta dal combustibile e formata nella combustione, perchè sia ridotta in vapore, e si considerano come privi d'influenza l'azoto, le ceneri, il solfo, i metalli e le altre sostanze che il combustibile può contenere. Inoltre si sa che non tutti i combustibili presentano la stessa varietà di carbonio, e, come mostrano i seguenti risultati ottenuti da Favre e Silbermann, le diverse varietà di questo elemento hanno calore di combustione differente infatti

1 gr. di carbone di legno produce	calorie	8080
» di carbone di storta »	»	8047
» di grafite naturale »	»	7797
» di graf. dei forni della ghisa prod.	»	7762
» di diamante produce	»	7779

Di più, questi calcoli dipendono essenzialmente dalle cifre che esprimono il calore di combustione dell'idrogeno e dell'ossigeno, e queste cifre non possono considerarsi come veramente esatte, se si tien conto delle grandi divergenze che si osservano nelle determinazioni dei diversi osservatori. Così per l'idrogeno

Despretz trovò	calorie	23640
Dulong	»	34800
Grassi	»	34066
Favre e Silbermann	»	34118
Andrews	»	33800
Thomsen	»	34034

E pel carbonio

Despretz trovò	calorie	7815
Grassi	»	7714
Favre e Silbermann.	»	8086

Noi faremo qui seguire alcune tavole del potere calorifico di alcuni combustibili, ottenuto per mezzo di calcoli così fatti.

Per diverse qualità di legno il signor Chevandier, prendendo come calorico di combustione del carbonio 8086 e come calore di combustione dell'idrogeno 34555, dietro le esperienze di Favre e Silbermann, stabilì la seguente tavola:

Natura del legno	Peso di uno stero di legno secco	Potere calorifico di uno stero	Rapporto
	chil.		
Quercia a ghiande sessili	380	1614319	1,0000
Quercia, due varietà . . .	371	1576101	0,9763
Quercia a ghiande peduncolate	359	1525825	0,9448
Betulla	388	1510271	0,9392
Betulla (mischiato con randelli)	392	1489190	0,9224
Abete	312	1386376	0,8587
Quercia, due varietà.	317	1346772	0,8342
Abete	287	1275068	0,7898
Pino	283	1260600	0,7808
Pino	281	1251581	0,7752
Abete	277	1230800	0,7624
Betulla	269	1206536	0,7473
Tremula	273	1176858	0,7290
Quercia	271	1170671	0,7288
Pino	256	1140375	0,7066

Nella tavola seguente sono riuniti i poteri calorifici dei diversi altri combustibili calcolati da Péclet, prendendo la cifra 8080 pel calorico di combustione del carbonio, e 34462 per calorico di combustione dell'idrogeno

Natura del combustibile	Potere calorifico
Antracite di	
Pensilvania	8028
Paese di Galles	8525
Mayenne	8630
Roduc	8750
Carbon fossile grasso e duro di	
Alais	8670
Rive-de-Gier	8580
Carbon fossile grasso maresciallo di	
Rive-de-Gier	8568
Grand-Croix	8485
Newcastle	8651

Natura del combustibile	Potere calorifico
Carbon fossile grasso a lunga fiamma di	
Flenu de Mons	8293
Rive-de Gier	8470
Lavysse	8091
Lancashire (*candle-coal*)	8231
Epinac	7770
Commentry	7940
Carbon fossile secco a lunga fiamma di	
Blanzy	7243
Lignite perfetta di	
Dax	6839
Bocche del Rodano	5991
Mont-Meissner	6569
Basse Alpi	6549
Lignite imperfetta di	
Grecia	5643
Colonia	5713
Arauch (legno fossile)	5003
Lignite pesante al bitume di	
Ellebogen	7964
Cuba	8092
Asfalto	9253

Per calcolare il potere calorifico di un combustibile col metodo che abbiamo esposto è necessario conoscere la composizione chimica del combustibile, cosa bisogna averne fatta avanti l'analisi, però vi sono dei metodi coi quali si perviene con una esperienza diretta alla conoscenza del potere calorifico di un combustibile, senza bisogno di sottometterlo ad un'analisi, la quale non è sempre agevole di fare.

In generale si può ammettere che il potere calorifico di un combustibile è direttamente proporzionale alla quantità di ossigeno che assorbe bruciando; da ciò segue che, senza conoscere la composizione di un combustibile, se ne può determinare il potere calorifico determinando il peso di ossigeno che assorbe nella combustione. Per conseguire questo scopo si mette a profitto la proprietà che hanno alcuni ossidi metallici di ridursi così facilmente che, quando sono scaldati con un combustibile, questo brucia completamente e senza che sfugga nessuna parte dei suoi elementi. Conoscendo la composizione dell'ossido e pesando la quantità di metallo ridotto, si può facilmente calcolare la quantità di ossigeno consumata. Berthier, al quale questo metodo è dovuto, fa uso del litargirio, il quale essendo per se stesso fusibile, e fornendo per la riduzione anche un metallo facilmente fusibile, ci porge le necessarie condizioni perchè il metallo ridotto possa facilmente raccogliersi e pesarsi. Ecco come si opera: si prende un grammo del combustibile e si mischia bene con una ventina di grammi di litargirio, il miscuglio si mette in un crogiuolo di argilla e si ricopre di altri trenta grammi di litargirio puro, il crogiuolo si copre e si mette in un fornello già scaldato, quando la fusione è completa, si scopre il crogiuolo e si avanza il fuoco perchè il piombo possa concentrarsi in una sola massa. Dopo ciò si lascia raffreddare, poi si rompe il crogiuolo e si raccoglie il bottone metallico che si trova al fondo per pesarlo. In questa esperienza è necessario che il litargirio sia puro, e bisogna badare che non contenga minio, il quale renderebbe i risultati molto inesatti, perchè contiene per lo stesso peso una quantità maggiore di ossigeno del litargirio.

Conosciuta la quantità di piombo ridotta da un dato peso del combustibile, è facile dedurre il suo potere calorifico. Infatti ogni atomo di carbonio nella riduzione prende un atomo di ossigeno, il quale nel litargirio è combinato con un atomo di piombo, e perciò ogni 12 parti di carbonio producono 208 di piombo, ossia ogni parte di carbonio riduce dal litargirio 34 p. di piombo, nello stesso modo si trova che una parte d'idrogeno riduce sensibilmente 103,5 di piombo, cioè la quantità di piombo ridotta da un peso d'idrogeno, è circa tre volte di quella ridotta da un egual peso di carbonio. Ma osservando che il calore di combustione dell'idrogeno, ammettendo le cifre di Dulong, è pure sensibilmente tre volte quello del carbonio, si può considerare, senza commettere un errore troppo grande, che il potere calorifico di un combustibile è direttamente in proporzione col peso del piombo ridotto, qualunque sia il rapporto fra le quantità di carbonio e d'idrogeno che esso contiene, e nel caso in cui tale potere calorifico voglia esprimersi in calorie, non devesi far altro che calcolare la quantità di calore che verrebbe sviluppata da un peso di carbonio puro, eguale ad una quattordicesima parte della quantità di piombo che venne ridotta dal combustibile.

Ecco ora alcuni risultati ottenuti coi diversi combustibili operando col metodo indicato.

Per le seguenti varietà di legno, Winkler trovò che

1 grammo di frassino riduce	grammi	14,96	di piombo dal litargirio	
» olmo	»	14,50	»	
» tiglio	»	14,48	»	
» acero	»	14,15	»	
» betulla	»	14,08	»	

1 grammo di	quercia	riduce	grammi	14,05	di piombo dal litargirio
»	faggio	»		14,00	»
»	pino	»		13,88	»
»	abete	»		13,86	»
»	pino silvestre	»		13,27	»
»	salice	»		13,10	»
»	pioppo	»		13,04	»

La media di queste cifre è 13,95, ossia 14 in cifra intera; perciò, ammettendo per calorico di combustione del carbonio il numero 7845, e sapendo che ogni 34 parti di piombo ridotto equivalgono ad una parte di carbonio, si calcola come quantità di calore sviluppata nella combustione di 1 gr. di legno il numero rotondo di 3100 calorie. È inutile dire che in pratica non può mai utilizzarsi tutto questo calore, perchè una parte viene perduta nei focolari, e mai non si ha una completa combustione.

Per il carbone di legno Berthier ha trovato che

1 grammo di	carbone di pioppo	riduce	grammi	30,6	di piombo
»	frassino	»		29 6	»
»	fusaggine	»		30,3	»
»	pino	»		32,3	»
»	alno	»		32 4	»
»	betulla	»		31,4	»
»	quercia	»		41,3	»
»	avellana	»		32,0	»

Da questi risultati si calcola come potere calorifico del carbone di legno 6800 calorie; da che si vede che il potere calorifico del carbone a peso eguale è più del doppio di quello del legno. Dai risultati precedenti risulta pure che in modo approssimativo tutte le qualità di legno, purchè nello stesso stato di secchezza, forniscono eguale quantità di calore.

Alcune analisi di legni fossili della Savoia e delle antiche provincie d'Italia, fatte nel laboratorio della Scuola di chimica applicata alle arti di Torino, diedero i seguenti risultati:

1 grammo di	legno fossile di Boca presso Novara	riduce	grammi	16,020	di piombo
»	» Vico presso Mondovì		»	17,988	»
»	» » » »		»	20,060	»
»	» Pozzuol del Groppo presso Tortona		»	6,818	»
»	» Marnese presso Novi		»	14,275	»
»	» Sonnaz presso Chambéry		»	15,033	»

Come si vede, il potere calorifico di questi combustibili si approssima molto a quello del legno.

Per le torbe, Berthier aveva trovato che la quantità di piombo ridotto oscilla fra 8 grammi e 15,4 gr.

Ecco alcune determinazioni fatte su torbe dell'Italia.

1 grammo di	torba di Avigliana	riduce	grammi	13,630	di piombo
»	San Martino Peresa (Ivrea)		»	13,739	»
»	Candelo (Biella)		»	5,500	»
»	Gifflenga (Vercelli)		»	11,132	»

I carboni di torba hanno dato a Berthier i seguenti risultati:

1 grammo di	carbone di Crouy sur Ourcq	riduce	grammi	17,7	di piombo
»	Ham		»	18,8	»
»	Essonne		»	22,4	»
»	Framont		»	26,0	»

Ecco ora qui appresso riuniti i risultamenti ottenuti coi varii altri combustibili, la maggior parte delle determinazioni sono dovute a Berthier.

1° Lignite

1 grammo di lignite di Allemagna riduce		grammi	18,4	di piombo
»	Eden	»	17,0	»
»	Saint-Léon (Bassi Pirenei)	»	20,3	»
»	Enfant-dort (Bocche del Rodano)	»	21,0	»
»	Minerve (Aude)	»	22,8	»
»	Dauphin (Basse Alpi)	»	25,0	»
»	Sarzana	»	18,9	»
»	Entreverne (Savoia)	»	23,7	»
»	Les Beauges (Savoia)	»	20,2	»
»	Noceto presso Mondovì	»	19,0	»
	Gonnesa (Sardegna)	»	20,7	»
»	Valle di Nizza (Bobbio)	»	16,7	»
»	Bagnasco presso Mondovì	»	18,5	»
»	Buonacquisto	»	12,3	»
»	Acquasparta	»	16,8	»
»	Campagnatico (Grosseto)	»	19,5	»
»	Narni (Umbria)	»	15,4	»
»	Borgotaro presso Parma	»	24,3	»
»	»	»	28,7	»
»	»	»	25,9	»
»	Montmin (Savoia)	»	25,0	»
»	Cadibona presso Savona	»	20,4	»

2° Litantraci grassi

1 grammo di litantrace del Paese di Galles (media) riduce		grammi	32,79	di piombo
»	Lancashire (media)	»	28,05	»
»	Newcastle (media)	»	29,51	»
»	Scozia (media)	»	30,35	»
»	Carmeaux presso Alby	»	30,1	»
»	Rochebelle presso Alais	»	27,6	»
»	Rive-de-Gier (Loire)	»	29,6	»
»	Besseges (Aveyron)	»	27,0	»
»	Ronchamp (Haute Saône)	»	27,3	»
»	Treuil (presso St-Etienne)	»	25,4	»
»	Bellestat (Aude)	»	24,4	»
»	presso Mons	»	20,0	»
»	di Grand Gallet	»	28,1	»
»	della vena detta Gade	»	27,4	»

3° Litantraci secchi.

1 grammo di litantrace di Zinsweyer (Baden) riduce		grammi	22,2	di piombo
»	Durham (Inghilterra)	»	31,6	»
»	Boldue	»	31,0	»
»	Oviedo (Spagna)	»	26,1	»
»	Saint-George de Lavencas	»	24,0	»
»	Obrowa (Alta Silesia)	»	21,2	»

4° Coke.

1 grammo di coke dal litantrace di St-Etienne riduce		grammi	28,5	di piombo
»	di Besseges	»	28,4	»
»	di Rive-de-Gier	»	20,0	»

5° *Antracite.*

1 grammo di antracite	di Lamare presso Grenoble	riduce grammi	31,6	di piombo	
»	di Pensilvania	»	30,5	»	
»	di Mayenne	»	33,0	»	
»	»	»	26,0	»	
»	di Mossy-sous-Don	»	29,0	»	
»	di Mont de Lans	»	25,0	»	
»	di Macot nella Tarantasia	»	19,2	»	
»	di Longfois »	»	20,5	»	
»	di Aime »	»	12,1	»	
»	di S. Martin de Bellevillo	»	24,7	»	
»	del comune di Montiers	»	25,3	»	
»	della miniera di Mas du Morand	»	19,4	»	
»	di St-Jean de Maurienne	»	25,3	»	
»	di Tauinges in Savoia	»	14 3	»	
»	di St-Gervais (Savoia)	»	24,1	»	
»	di St-Remy (valle d'Aosta)	»	15,4	»	
»	di Courmayeur (valle d'Aosta)	»	16,8	»	
»	di La Perrière (Savoia)	»	25,8	»	
»	di Thuille (valle d'Aosta)	»	12,0	»	
»	di Demonte (Cuneo)	»	19,4	»	
»	di Seni (Sardegna)	»	24,0	»	
»	di Valle Pozzo (Sardegna)	»	10,0	»	
»	di Bourg Saint-Maurice	»	22,0	»	
»	di Morgex in Savoia	»	16,8	»	

COMBUSTIBILI AGGLOMERATI (*chim. tecn.*). — Chiamansi con tal nome quei prodotti che si ricavano convertendo in masse dotate di sufficiente coerenza e solidità quei triturni e residui polverulenti di materie combustibili che pel loro stato di divisione non potrebbero agevolmente impiegarsi nei focolari domestici o nelle officine.

La rapidità colla quale prese a svilupparsi da circa una cinquantina d'anni il consumo del combustibile, il notevole rialzo di prezzo che ne fu la conseguenza, e la necessità stessa in cui si trovarono gli industriali, ed in ispecie gli esploratori delle miniere carbonifere, di liberarsi da una inutile causa d'ingombro, furono i motivi essenziali da cui trasse la sua origine l'industria, ora attivissima, dei combustibili agglomerati.

Due metodi si seguono per convertire i combustibili minuti o polverosi in masse compatte: la semplice compressione, ovvero l'agglomerazione mediante un cemento. Il primo metodo riesce nel caso di triturni molto fini, oppure fibrosi, elastici ed agglutinativi di per se stessi, come sarebbero, ad es., le torbe e le ligniti terrose; ma il cemento diventa necessario quando si vogliono agglomerare le ligniti dure, le antraciti ed i litantraci, nel quale ultimo caso però si può anche escludere il cemento, ma occorre allora che il carbone sia di natura bituminosa, o grasso, come si dice, e che scaldato si rammollisca parzialmente.

Sgraziatamente il cemento, qualunque sia, aumenta da una parte il costo e riesce nocivo molte volte alla qualità del prodotto, mentre che la semplice compressione riunisce in sè tali vantaggi, da doverla senza esitazione preferire in tutti quei casi in cui può essere applicabile; a raggiungere, infatti, tale scopo si rivolsero in questi ultimi anni tutti gli sforzi degl'inventori, fra i quali dobbiamo in prima linea citare Bessemer e Rees in Inghilterra, e Baroulier in Francia. Finora però il sistema della semplice compressione non gode gran fatto il consenso dei pratici.

La temperatura elevata che è d'uopo impiegare, anche nel caso dei carboni i più agglutinativi, accresce oltre misura il costo di fabbricazione, e non è applicabile, d'altronde, che in casi molto ristretti. È pertanto all'impiego dei cementi che d'ordinario si ricorre per agglutinare i triturni. Il cemento più economico e, per così dire, primitivo è l'*argilla plastica*, il più comunemente usato oggidì è il catrame di litantrace ed i suoi derivati immediati, il *bitume grasso* (*brai gras*) ed il *bitume secco* (*brai sec*). Dobbiamo però, e come fra parentesi, aggiungere che l'immaginazione degl'inventori si è data, su tale riguardo, ad una corsa un po' sfrenata.

Percorrendo, infatti, la lista delle privative state prese a tal fine in Francia, nel Belgio ed in Inghilterra, si trovano proposte le sostanze le più singolari e talvolta le meno economiche, come le farine grasse, i bitumi, il sangue di bue, gli olii animali e vegetali, il fegato delle fabbriche di foccia, le resine, le gomme, la polpa delle patate, ecc., poi, fra le sostanze minerali, il sale ammoniaco, i solfati di ferro e di rame, i silicati, ecc. È inutile quindi aggiungere che nessuna delle sovra notate sostanze poteva incontrare favore presso gli industriali, vuoi pel prezzo relativamente elevato, vuoi per non trovarsi in tale abbondanza da soddisfare sempre ai bisogni della produzione.

La terra plastica è la sostanza che prima di tutta si adoperò per agglomerare i tritumi carbonosi. Sul finire dello scorso secolo si modellavano nel Belgio con siffatta massa speciali mattonelle. Nel 1810 certo Quest, fabbro ferraio di Parigi, ottenne per la Francia una privativa di cinquant'anni per un nuovo processo di fabbricazione di formelle combustibili, mediante i tritumi del litantrace e l'argilla (*Journal des mines*, t. xxx). Nel 1812, De la Chabossière consiglia pure l'agglomerazione del litantrace mediante la terra grassa (*Bulletin de la Société d'encouragement*, t. ii, p. 241) (1).

Ma ognun vede essere l'argilla un cattivissimo cemento pel combustibile stesso, sicchè è pochissima la tenacità che per essa acquistano i pani o formelle, essa poi tende ad accrescere altre materie inerti, e di più l'ingombro delle granaglie e tutti gli inconvenienti che accompagnano l'uso di combustibili ricchi di materie terrose, e perciò poveri di potere calorifico.

Tuttavia nella pratica s'impiegano talvolta mattoni e formelle composte con un mezzo d'argilla e polvinello di carbone, le quali ardono con lentezza e trattengono per un tempo notevole un discreto calore, che in taluni casi è sufficiente per uno scopo determinato. Nel nord della Francia e nelle Alpi un tal processo è ancora in uso pel riscaldamento domestico, l'esercitarono però un è primitivo affatto, e consiste nel modellare rozzamente colla mano pani diversi, o quadrangolari, che poi si fanno essiccare all'aria. Presso le miniere di Ham sulla Sambre si preparano anche consimili mattoni combustibili con un processo meccanico, e per dar loro una maggiore consistenza si ne compie l'essiccazione in un forno chiuso, in cui circola una corrente d'aria calda.

(1) Certo Tagot nel 1852, e Salombre, nel 1853, fabbricarono e spacciarono in Torino un loro combustibile in tal guisa preparato, ma che, oltre ai materiali sopra indicati, conteneva ancora una discreta quantità di catrame di sodo.

Il catrame di litantrace è il secondo cemento che in ordine cronologico sia impiegato per agglomerare i tritumi carbonosi. Gl'ingegneri Ferrand e Marsan di St. Etienne pare siano stati i primi a preparare mattonelle combustibili mediante il catrame. I loro primi tentativi risalgono al 1832, ed il loro attestato di privativa porta la data del 30 gennaio 1833, ma ben tosto uno dei due, il Marsan, riconosciuti gl'inconvenienti dell'uso del catrame, si ridusse soprattutto alla poca solidità ed all'odore del prodotto, vi sostituì il bitume grasso, così il catrame privato colla distillazione del 25 per 100 di materie volatili. Lo stesso bitume grasso riscaldato poi riconosciuto non scevro d'odore, non tardò, e non vi fu, ad essere sostituito dal bitume secco (bruno) così dal catrame spogliato per un trattamento a 300 gradi di tutte le materie volatili a freddo.

Siffatta ultima maniera di fabbricazione degli agglomerati ebbe origine in Inghilterra, dove pure sia stata per la prima volta applicata, nel 1842 e nel 1843, dall'ingegnere Wylam. Il bitume secco si polverizza a freddo e si mescola poscia intimamente col tritume di litantrace. Wylam scaldava in seguito la mescia in una storta di ghisa fino al suo rammollimento e modellava la pasta calda in formelle mediante una macchina apposita. Nel 1848 un altro ingegnere inglese, il Dobrée, avendo riconosciuto troppo costoso e poco pratico il metodo di riscaldamento sopra descritto, vi sostituì l'impiego del vapor d'acqua ad alta pressione, e dopo d'allora tutti i fabbricanti di agglomerati mediante il bitume secco si servono del metodo di riscaldamento suggerito dal Dobrée.

Il catrame, il bitume grasso ed il bitume secco sono pertanto le sole materie cementanti che la pratica abbia impiegate finora nella fabbricazione degli agglomerati, e, quantunque sia generalmente riconosciuta migliore e preferibile l'ultima delle tre sopra indicate materie, si continua ad usarle tutte nuovamente per ora numero, ciò richiedendo la struttura degli apparecchi che servono all'agglomerazione, i quali essendo stati per la più gran parte costruiti a scopo dell'impiego di un cemento molle alla ordinaria temperatura, non possono accomodarsi all'uso del bitume secco.

Ma noi dobbiamo segnalare qui un inconveniente, la cui gravità non può che crescere col andar del tempo, ed è che il catrame essendo un prodotto secondario della fabbricazione del gas, la sua quantità riesce necessariamente limitata, e potrebbe essere un giorno insufficiente ai bisogni, e quanto meno d'un prezzo elevato così da non potersi applicare con profitto alla fabbricazione degli agglomerati.

Preoccupati di tale possibile eventualità, gl'inventori si adoperano da pochi anni in qua a trovar il mezzo di sopprimerli completamente, fabbricando gli

agglomerati senza il soccorso di alcun cemento, e riservandone quanto meno l'impiego per quelle sole materie che non possiedono in se stesse sufficiente elemento agglutinativo, come sono le ligniti, le antracite e certi bitumi particolarmente bituminosi.

Se consideriamo pertanto gli agglomerati in ordine al sistema della loro fabbricazione, noi possiamo nettamente dividerli in due categorie distinte: in agglomerati, cioè, mediante sostanze agglutinanti (cementi), ed in agglomerati senza cemento e per solo effetto di compressione meccanica.

La fabbricazione degli agglomerati coll'aggiunta di una materia agglutinativa comprende la scelta e la depurazione dei carboni, la scelta e la preparazione del cemento, la formazione della pasta, la compressione di essa e per taluni casi anche la cottura più o meno perfetta delle mattonelle. Quanto a quegli agglomerati che si fabbricano senza il concorso di alcuna materia cementante, si tutto si riduce alla buona scelta del carbone e dei meccanismi di compressione.

Combustibili agglomerati mediante un cemento.

1° *Scelta dei carboni.* — Non tutti i carboni, come abbiamo già detto, sono egualmente applicabili alla preparazione degli agglomerati. In ordine alla convenienza economica sarebbero naturalmente da preferire i bitumiferi secchi e terrosi, e le antracite, come quelli che hanno la maggior quantità di tritumi e di polverulento, e il cui potere calorifico è per guisa molto più elevato in raggiungimento a quello dei carboni grassi e bituminosi. Ma i bitumiferi magri, e soprattutto le antracite propriamente dette, sono di difficilissima agglomerazione, e le loro particelle male aderiscono alla materia bituminosa o cementiva, e, se pure si arriva ad ottenere mattonelle con una certa apparente compattezza, non appena sentono l'azione del calore si sminuzzano di nuovo, se bruciate prima la materia bituminosa che servette ricoprirne porzioncelle, e rimane nel focolare una massa di tritume che ne ostruisce tutta la graticola. A tale inconveniente si può in parte evitare sottoponendo le mattonelle ad una certa carbonizzazione in vasi chiusi, come si usa nella fabbricazione dei carboni di Parigi, oppure giovarsi frammischiare ai carboni troppo magri 20 o 30 per 100 di tritumi grassi ed agglutinanti. Generalmente pertanto si scelgono per la preparazione degli agglomerati i tritumi meno grassi, ovvero una miscela mista di tritumi grassi e magri.

Fu pure trovata l'agglomerazione dei bitumiferi secchi e terrosi fiamma e delle ligniti dure, ma si incontrarono anche qui grandi ostacoli a motivo della durezza e della solidità dei pezzi frammisti, le formelle così ottenute si disgregano al calore con altrettanta e talvolta con maggior prontezza che le corrispondenti formelle preparate con polvigli antracitosi. È noto infatti, che a Marsiglia la casa Michel Armand e Comp. tentò invano l'agglomerazione delle ligniti di Rocher-Bleu valendosi del bitume grasso, secondo il processo di Marsano. Le formelle, solide alla temperatura ordinaria, cedevano prima o si sfiancavano poscia nel focolare. Si potrebbe colle stesse materie ottenere prodotti più resistenti, ma bisognerebbe carbonizzare le formelle alla fiamma dei così detti carboni di Parigi, oppure riscaldare la massa sotto pressione, secondo il metodo proposto dal Bernasconi; ma in ambo i casi si perderebbe la maggior parte dei materiali idrocarburati volatili. Fino ad ora pertanto si usano quasi esclusivamente per la fabbricazione degli agglomerati i carboni grassi e mezzo-grassi a fiamma corta, e allorquando, come si opera a Blanzy, si hanno tritumi di carboni a fiamma lunga, si rende necessaria una pressione bastevole. È poi di somma necessità che i tritumi siano lavati con somma cura, ed si vuole che le ceneri non oltrepassino il quantitativo di 7 ad 8 per 100, e che siano ridotti sono minute ad un convenente grado di sminuzzamento, essendo questa condizione indispensabile perchè le formelle abbia la necessaria solidità (Grüner, *Annales des mines* 1865).

2° *Scelta e preparazione del cemento.* — Come abbiamo già detto, i tre cementi che si impiegano nella fabbricazione degli agglomerati sono: il catrame grasso, il bitume grasso ed il bitume secco.

Il *catrame grasso*, stante la sua fluidità alla temperatura ordinaria, rende più agevole la formazione delle paste, e si può con esso operare la miscela e la compressione a freddo. Ma le mattonelle così ottenute rimangono molli, si disgregano completamente al fuoco e bruciano producendo abbondante fumo. Non si può quindi seguire tal modo di fabbricazione che carbonizzando poscia le mattonelle, onde liberarle ed eliminarne i prodotti volatili, e perdendo così, in parte almeno, quei prodotti idrocarburati volatili che oggidì sono ricercatissimi. Gli apparecchi per la cottura sono di sicuro di un impianto costoso, occupano molto spazio e richiedono frequenti riparazioni; inoltre sebbene inconvenienti, tale sistema fu praticato in taluni centri industriali della Francia e del Belgio e lo è ancora presentemente a Grenelle, nell'officina del gas della Villette presso Parigi. Si aggiunge in tritume da 8 a 10 per 100 di catrame grasso, e le formelle sono poi disposte sopra speciali carrette di ferro e introdotte così in un forno o vasto camere di carbonizzazione in cui soboccano per lo spazio di 24 ore una temperatura di 300 gradi.

I prodotti volatili sono in parte condensati, e gli idrocarburi così ottenuti corrispondono in peso al 20 ad al 25 per 100 del catrame impiegato. È con un metodo non gran fatto dissimile al precedente che si prepara il carbone di Parigi. Si agglomerano col

catrame grezzo trattati di ogni maniera, carbone di legno e di torba, rimanenze di coke e di lignite, segatura di legno, ecc., e le formelle, che si dànno generalmente in forma di pani cilindrici, si calcinano in vasi chiusi fino al rosso, in modo da eliminare tutti gli idrocarburi volatili, i quali si bruciano nel fornello stesso del forno.

Il *bitume grezzo* è il catrame grezzo da cui si eliminarono col calore da 20 a 25 per 100 di materiali volatili. Ha apparenza di materia solida all'ordinaria temperatura, ma si rammollisce al sole e ritorna quasi fluido a 100°. Si può preparare *direttamente*, distillando il catrame, ovvero aggiungendo al bitume secco una certa proporzione di catrame grezzo. Il bitume grezzo, portato a fusione, si mescola al carbone mediante macine riscaldate, e la pasta ottenuta si comprime pure a caldo. Le mattonelle col bitume grezzo sono compatte e non si disaggregano nel lacchiare, ma bruciano producendo molto e densa fiamma, e resistono, per ciò solo, ad andare combustibile per le locomotive di terra e di mare, a meno che i focolai siano munti di apparecchi fumivori. Si evita in parte l'inconveniente impiegando energici mezzi di compressione e non usando che carboni in polvere, minuto-grasso o ricchi soprattutto di carbone fino. La proporzione de bitume grezzo da aggiungere al bitume varia da 7 ad 8 per 100. Ne occorre molto maggior quantità, quanto più magri sono i carboni. L'impiego del bitume grezzo si va tuttavia abbandonando, quando occorre un cemento che facilmente si liquefaccia, si usa ordinarie in generale, ed oggi, una miscela di bitume secco e di catrame, o di olio minerale pesante.

Il *bitume secco* (*brea seca*) è il catrame ordinario riscaldato fino a 300° circa, e da cui si ricavò per distillazione da 35 a 40 per 100 di materie volatili. Si fa molto e pastoso quando si scalda dagli 80 ai 100 gradi, ma non fonde mai a tale temperatura e si può polverizzare a freddo. Il bitume secco ha sul bitume grezzo ed il catrame il vantaggio di poter *immediatamente* somministrare mattonelle dure, sviluppanti poco fumo e poco odore, e che non si rammollissono a temperature inferiori ai 60°. Ma occorre una maggior forza di compressione per fabbricare con esso le formelle, e se vogliamo ottenere agglomerati solidi con carboni non molto grassi, è necessario aggiungere tal maniera di bitume nelle proporzioni di 8 a 10 per 100 di bitume.

3° *Preparazione della pasta.* — Il rimescolamento della pasta formata con materiali che abbiamo descritti non offre difficoltà notevoli. Allorchè impiegasi il *catrame*, si opera a *freddo*, e l'apparecchio è per lo più costituito da un tronco di cono rovesciato, o cilindrico, di 5 a 6 metri di lunghezza, in cui si muove un albero munito di piatti di ferro e di un pezzo di elica, onde spingere gradatamente la pasta da un estremo all'altro. Nella stagione invernale giova talvolta riscaldare il catrame, se operasi nelle regioni fredde. La pasta, che esce rimescolata ed omogenea dal tronco, cade in una tramoggia e di qui viene direttamente somministrata all'apparecchio di compressione.

Se impiegasi il bitume grezzo, si opera anche poco presso in modo identico, se non che è necessario se riscaldino in precedenza gli apparecchi ed il carbone e si liquefatto il bitume. Si può impiegare per tale preliminare riscaldamento il fuoco diretto, ovvero il vapore ad alta pressione, quest'ultimo mezzo è ora quasi generalmente seguito, essendosi riconosciuto che col sistema del riscaldamento diretto venivano troppo gagliardamente riscaldate certe porzioni della miscela, d'onde la decomposizione di una parte del bitume.

Il riscaldamento della pasta mediante il vapor di acqua sembra d'origine inglese, essendo il primo documento che vi riferisce una privativa stata presa in Inghilterra il 18 agosto 1848 dai Dubrée. Sul continente fu applicato la prima volta da Everard a Charotte, nel 1855. Si è riconosciuto che 7 per 100 di vapore a 150 gradi sono sufficienti per ridurre la miscela alla temperatura necessaria di 100° circa. Il rimescolamento, il quale vuol essere eseguito con molta cura, avendo l'intensità della miscela grandissima influenza sulla bontà del prodotto, si compie in generale in due periodi distinti: dapprima mediante un cilindro che si muove in un cilindro orizzontale, poscia col mezzo di un albero ad alette in un cilindro di lamiera verticale. Quanti due apparecchi sono a doppio involucro, e nello spazio che rimane fra le due pareti concentriche circola una corrente di vapore che mantiene la miscela ad un calore di 90° circa. In tali condizioni, 8 per 100 di bitume secco può che sufficiente a dare la volata competente alle mattonelle, e tale proporzione potrà anche essere di altrettanto ridotta, quanto più mente sarà il tritume e più diretta la temperatura in cui si opera. La scarsezza ognora crescente del bitume grezzo determinò da qualche tempo gli industriali a sostituirgli una miscela di bitume secco e di olio di petrolio o di catrame pesante. All'ultima Mostra universale di Parigi i signori Messier, Barlet e Lamp esposero un piccolo apparecchio che appunto serviva a disciogliere il bitume secco in 1/6 circa del suo peso di olio pesante.

Coll'impiego del bitume secco, la preparazione della pasta richiede due operazioni distinte: la *macerazione* del bitume ed il *rimescolamento* propriamente detto. La *macerazione* del bitume non offre difficoltà veruna, purchè la temperatura sia tenuta il più che si può bassa, ed il bitume sia ben concentrato. L'apparecchio è, in generale, costruito nel sistema delle ordinarie macine da caffè. Onde mesco-

lare il bitume ed il carbone nelle volute proporzioni, è di uso assai comune un apparecchio d'origine inglese, che adempie perfettamente all'uopo. In tale apparecchio le due materie polverizzate si fanno cadere separatamente in due tramoggie contigue di ineguale grandezza, la più piccola riceve il bitume in polvere, e la più grande, il tritume. Ciascuna è chiusa inferiormente da un distributore orizzontale ad elica, le cui dimensioni e velocità sono calcolate in modo che la più piccola lascia passare dieci o dodici volte meno di materia che la più grande. Il bitume ed il carbone provenienti dai due distributori passano ancora, frammisti, fra due cilindri a macina di 0m,50 a 0m,60 di diametro, di qui le due materie arrivano all'apparecchio rimestatore. Il quale si compone, per lo più, di un cilindro verticale (di grandi dimensioni), che si muove circolarmente sopra una piattaforma fissa. Anche qui il successo finale e l'economia dell'operazione sono in ragione diretta della più grande intimità della miscela e della maggiore temperatura somministrata dal vapore. Disgraziatamente, osserva il Gruner (*op. cit.*), si dà troppo poca importanza al raggiungimento di tali due condizioni, essendosi gl'inventori preoccupati di preferenza degli apparecchi di compressione che di quelli di riscaldamento e di rimescolamento. Da ciò viene che per ottenere prodotti di sufficiente compattezza si impiega nella maggior parte delle officine l'esagerata proporzione di 10 per 100 di bitume, quantità incompatibile in ordine all'economia.

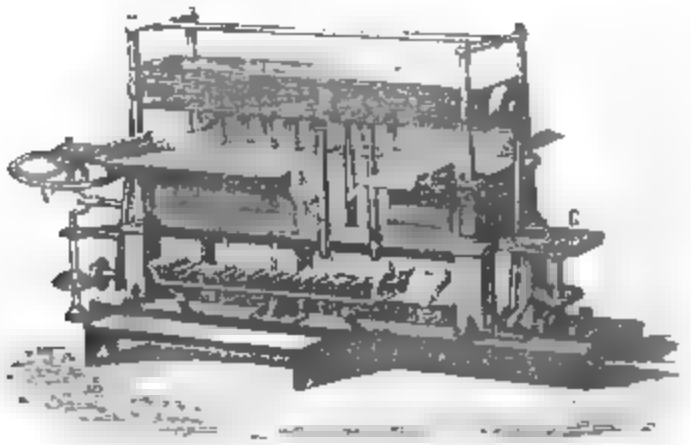
4° *Apparecchi di compressione.* — Gli apparecchi impiegati per la riduzione della pasta in mattonelle sono numerosissimi, e variano soprattutto colla natura delle miscele. Allorchè queste sono molto ricche di materia liquida, come succede quando s'impiega il catrame ovvero un eccesso di bitume grasso, il prodotto ottenuto non possiede che mediocre consistenza, e la sua compressione vuol essere eseguita in stampi interamente chiusi.

Se, per contro, si fa uso del bitume secco, ovvero del bitume grasso nella proporzione strettamente necessaria, si può, sia conservare il sistema precedente, da cui si ottengono pressioni fortissime, sia trarre partito del fregamento enorme che si esercita a contatto del cilindro e della miscela che vi è compressa, facendo uso di stampi aperti. In ultimo, in quei casi più rari d'usarsi in cui si fabbricano mattonelle di piccola mole, la cui agglomerazione richiede uno sforzo relativamente leggiero, si può far passare la miscela fra due ruote a sporgenze alternate e corrispondentisi a guisa d'ingranaggio, ovvero fra la superficie convessa di due cilindri operanti a foggia di rammatori.

Gli apparecchi che corrispondono all'una oppure all'altra di queste tre serie di condizioni sono numerosissimi, noi non accenneremo qui che a quei pochi che soli passarono nel campo della pratica.

a) Apparecchi a stampo chiuso. — Siffatta maniera di apparecchi è applicabile, come abbiam già detto, a due casi ben distinti: primo, allorchè si opera sopra una pasta molle, ricca di catrame o di bitume liquefatto, in secondo luogo, quando vuolsi esercitare un grande sforzo di pressione sulla miscela nell'atto che vien ridotta in mattonelle. Entra nel primo dei due accennati casi la fabbricazione del *carbone di Parigi* e suoi congeneri, e la macchina del Popelin Ducarre che a tal uopo s'impiega è rappresentata dalla fig. 138.

Figura 138.



In essa scorgesi un piano orizzontale T, su cui la massa si stende. Il corpo della macchina è costituito di una robusta trave K, la quale è fissa e sostenuta ai due estremi da colonne di ferro, sott'essa si trova

un altra trave K, la quale riceve un movimento di va e vieni nel verso della lunghezza della macchina per mezzo di un eccentrico V. Sotto K sta una forte lastra di ghisa L, a sua volta.

Esaminando la figura, tosto si scorge che le due travi K e L portano scolpite due ordini di fori cilindrici verticali, del diametro di 4 a 5 centimetri, i quali si corrispondono, che la lastra O ha un numero di fori che è metà di quello delle due travi, cosicchè nel movimento di va e vieni accade che i fori della trave L ora si trovano in corrispondenza dei fori della lastra O ora vengono da essa chiusi come da un fondo, sempre tuttavia corrispondendo ad un foro della trave L. P è una trave pesante la quale si può muovere in alto ed in basso per mezzo di due eccentrici, alla sua faccia inferiore sono fissi due ordini di aste verticali, che servono a modo di stantuffi, delle quali tuttavia alcune sono lunghe per modo da penetrare fino al fondo dei fori della trave K, le altre solo penetrano fino a livello dell'orlo superiore di medesimi. Queste ultime servono da compressori, le altre servono a far uscire i cilindri compressi.

Da questa breve descrizione si comprende come operi la macchina. La trave K' essendo collocata in maniera che il fondo di una parte dei fori si chiuda dalla lastra O, un operaio introduce nelle aperture della trave K, in corrispondenza dei fori chiusi la pasta carbonosa da comprimere; mentre gli altri fori nei quali addentamento già si aperti corrispondono ai fori della lastra O, abbassando allora la trave P, i compressori si appoggiano contro la materia che è contenuta nei fori chiusi, mentre le aste più lunghe, che si introducono nei fori corrispondenti alle aperture della lastra O fanno uscire dai fori relativi i cilindri di carbone già addensati. L'assistenza a tale macchina è fatta da donne, delle quali taluno lavorano al caricamento, altre a ricevere i cilindri che escono dalle aperture C C e si raccolgono sopra il piano orizzontale in B (Soberoo, *Manuale di chimica*).

Il sistema che abbiamo descritto non va immune da notevoli inconvenienti. La solidarietà tra il numero non piccolo degli stampi o fori e quello delle aste corrispondenti richiede una grande precisione nel collocamento e nato degli uni e delle altre; d'altra parte la mancanza di un meccanismo regolatore della pressione e l'assoluta rigidità del sistema si oppongono all'impiego di forti pressioni e limitano l'impiego di tale apparecchio alla produzione di mattonelle di piccola mole (90 a 100 grammi). Infine con materia contenente un eccesso di concreto liquido, materiali che rende oltremodo costosa la fabbricazione e di lungo indugio all'estrazione di un fuoco dimensione nell'atto in cui le mattonelle sono introdotte nei forni di calcinazione. Quantunque tale fatto non si protragga che per un breve spazio di tempo, da 10 a 15 minuti, tuttavia non trattasi di contingente un inconveniente gravissimo e tale da far preferire questa industria dai centri abitati.

I signori Brouet, Perrodiet e Comp. tentarono di rimediare a tale stato di cose mettendo al cartone il bitume secco. Nella sostituzione trasse con sè, nell'insieme delle operazioni dell'officina, una serie di modificazioni di cui a suo tempo parleremo. Per ora ci limitiamo ad accennare la sostituzione alla macchina del Popelin Ducarre di molino a ruote costume di Macchine, con quale si può avere una pressione ben più energica; tale sostituzione la impiegano già adottata da quasi tutti i concorrenti che il consumo cresente del carbone di Parigi ha fatto sorgere.

Lasciamo qui trattando dar qualche cenno sul forno in cui vengono calcinati i pani cilindrici ottenuti nella macchina ora descritta. Dopo essere stati esposti all'aria per circa quarantotto ore, vengono introdotti nei forni di calcinazione, all'oggetto di accrescere la materia vegetale che essi possono fornire per forte riscaldamento, ovvegnachè lo scopo di tale fabbricazione sia di preparare un carbone che si possa impiegare negli usi domestici, ed arda senza fumo. La carbonizzazione si fa entro un forno a muffole (fig. 129). Questo è costruito di mattoni e contiene sovrapposte muffole senza compartimento, già non sovrapposte agli altri e munite tutte di porta. I cilindri sono introdotti in una cassa di lastra di ferro P, poi questa si immette col mezzo di un uncino C nella muffola a compartimento corrispondente. Il forno è costruito in modo che i prodotti gassosi che si svolgono dal combustibile, uscendo dalle muffole per aperture praticatevi, penetrano e circolano per entro a canali che corrono nei tramezzi da cui sono divisi gli ordini verti della muffole; quivi la loro combustione è favorita da introduzione di aria, che si fa da aperture disposte alla parte esterna del forno. Così il combustibile stesso somministra per mezzo della sua torrefazione, la quantità di calore necessaria alla sua carbonizzazione.

Perchè poi non manchi mai la quantità necessaria di calore intorno alle muffole, queste si caricano per metà con combustibile fresco, dopo sei ore dacchè l'altra metà fu caricata. Si giudica terminata la carbonizzazione quando per le aperture e le comunicazioni nei canali di combustione, non escono più fiamme. Ordinariamente per la completa carbonizzazione si richiedono dodici ore. La fiamma dei canali nei quali ardono i prodotti volatili sono insieme raccolte in un solo camino comune H, da cui il calore, che esso ancora producono, è condotto sotto una caldaia a vapore, che genera la forza necessaria per la macinazione dei combustibili e per la formazione dei pani.

Il pregio di questo carbone è la sua notevole densità, che è di metà maggiore di quella del comune carbone di legno. Tuttavia la sua qualità può variare ed essere più o meno buona, secondo la natura dei combustibili polverosi che s'impiegano a fabbricarlo così più si stima quello che si ricava dai detriti di legni duri, per tali carboni si porta talvolta la proporzione del catrame a 60 per 100. Se poi s'impiegano i polviscoli dei magazzini da carbone e vi si mescono soltanto 30 a 40 per 100 di bitume, si ottiene un prodotto di seconda qualità. I carboni fabbricati con detriti di carboni di torba o con concia carbonizzata sono meno pregiati perchè lasciano per la combustione abbondevole residuo di ceneri.

Le materie che d'ordinario s'impiegano per la fabbricazione del carbone di Parigi sono le seguenti:

1° Il polviscolo del carbone di legno che si rinviene nei magazzini e nei battelli che sulla Senna trasportano tale combustibile;

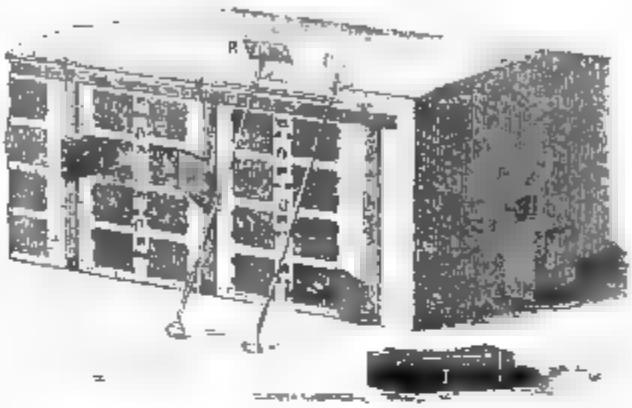
2° Il polviscolo ed i frantumi minuti del carbone di torba;

3° La concia (scorza di quercia o galla o vallonea) resa inservibile;

4° Carbonaccia ottenuta mediante la carbonizzazione di materie legnose di minor conto, come arbusti delle foreste, ramicelli, scheggie o trucioli di legno, ecc., che non troverebbero immediato nè conveniente impiego come combustibili;

5° Residui polverosi o minuti di coke, di carbon fossile, ecc., che si rinvengono nei magazzini.

Figura 139.



Le materie legnose, come i ramoscelli, gli arbusti, anche le brughiere delle foreste, ecc., si sottopongono dapprima a completa carbonizzazione, la quale può eseguirsi in mucchi od in forni, nei quali la loro combustione sia condotta per guisa da ottenere il maggior prodotto possibile di carbone. Le figure 140 e 141 mostrano la forma di un forno che si acconcia a tale fabbricazione. Esso è costruito di mattoni e circondato da una grossa parete E di pietra calcare da taglio (*moëllon*). Internamente ha la lunghezza di metri 2,50, la larghezza di 1,50 e l'altezza di 2,50. Alla parte sua superiore ha una grande apertura C, lunga metri 1 e larga 0m,50, munita di orlo di ghisa, su cui si appoggia un coperchio D di lastra di ferro o di ghisa. Alla parte inferiore del forno vi ha un'apertura a munita di

Figura 140

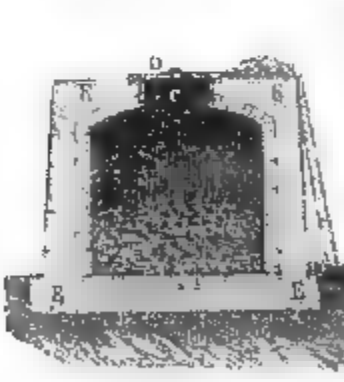
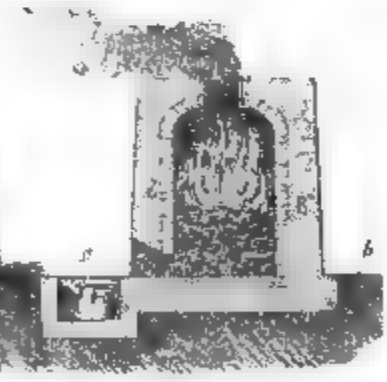


Figura 141.

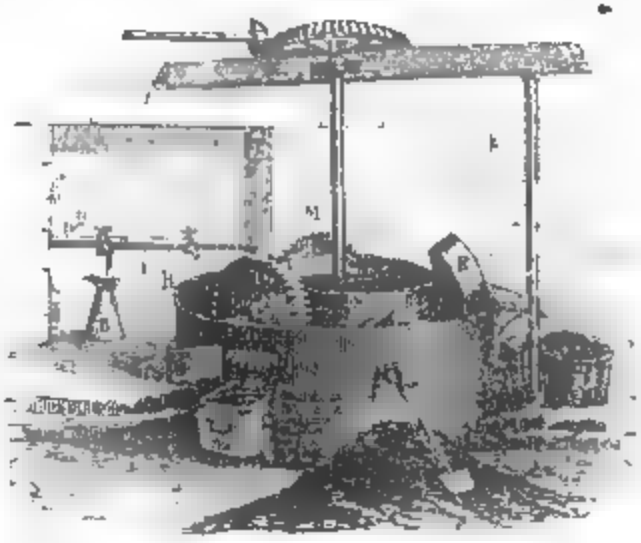


porta di ferro. Per caricare il forno si chiude a e si luta con argilla la porta a, poi, tolto il coperchio D, vi si introducono 25 fascine di ramoscelli, e d'altre materie legnose da carbonizzare, del peso ciascuna di 10 chilogrammi, e sovr'esse si getta alquanto carbone acceso, che tosto vi determina la combustione, accompagnata da denso fumo. Si lascia la combustione progredire per tre ore, terminata la

quale, si continua ad intervalli di un'ora ad introdurre nel forno 5 fascine, finchè la quantità di materia combustibile ascenda a 500 chilogrammi. Cessato il fumo, e sottentrandovi una fiamma azzurra, si chiude l'apertura superiore del forno e si lutano le commessure con terra, quindi, aperta la porta *a*, se ne trae col mezzo di un rastello il carbone minuto, che si fa cadere in una scatola di lastre di ferro, dove, sovrappostovi il coperchio, lo si spegne per sottrazione d'aria; puossi pure il carbone, all'uscire dal forno, stendere sul suolo e spegnere con acqua. Fatta una prima operazione, se ne può cominciar una seconda, il forno essendo bastevolmente caldo perchè le fascine che s'introducono, spontaneamente si accendano, senza bisogno di addizione di carboni accesi. Così introducendosi nel forno 50 chil. di legno per ogni ora, sicchè esso riesce carico nello spazio di 7 ore e mezzo, al finire delle quali si estrae il carbone prodotto. Così in 24 ore si fanno tre cariche, le quali rappresentano 1500 chil. di materia legnosa, da cui si ricavano 450 chil. di carbone minuto, cioè il 30 per 100.

Quanto alla mescolanza del carbone suddetto col catrame, ecco come si procede nelle officine di Parigi. Si polverizza prima il carbone, facendolo passare pel mezzo di due cilindri scanalati, girantisi in verso contrario e con velocità diversa; si ha cura però d'inumidirlo dapprima con 8 o 12 per 100 del suo peso di acqua, onde impedire che si sollevi nell'ambiente in polviscolo minuto. La polvere grossolana ottenuta col primo apparecchio si fa ancora passare frammezzo a due cilindri giranti a superficie liscia. La mescolanza si fa in un molino che è rappresentato dalla fig. 142.

Figura 142



Un asse verticale è connesso con tre macine coniche, delle quali una E ha superficie liscia, le altre due M M hanno la loro superficie di rivoluzione scanalata. Muovesi esso in giro entro un truogolo circolare, nel quale inoltre si muove, nel medesimo verso delle macine e per lo stesso meccanismo, un vomere R che rompe la massa della materia che soggiacque all'azione delle macine, la smuove e la rimescola. In fil havvi un serbatoio di catrame del gas, di cui si mesce col polviscolo di carbone una proporzione conveniente, cioè da 33 a 40 litri del primo per ogni 100 chil. del secondo, od in altri termini, 8 litri di bitume per 100 litri di carbone. La macinazione essendo compiuta, ne risulta una pasta soda, la quale, per un'apertura praticata nel truogolo, si fa discendere in un carro di lamiera di ferro V, che viene a sua volta rimorchiato fino alla macchina di compressione che già abbiamo descritta (Sobrero, *Manuale di chimica*).

Il secondo tipo di compressori a stampo chiuso, la cui importanza industriale è, a vero dire, di gran lunga superiore a quella della macchina di Popelin-Ducarre, dà modo di sottoporre le mattonelle a pressioni enormi di 120 ed anche di 150 atmosfere.

Tali apparecchi, dissimili assai fra di loro, possono ridursi a tre, che si distinguono coi nomi dei loro inventori: Marsais, Mazeline, Revollier.

La macchina di Marsais non fa che una sola mattonella per volta, la quale comprime per mezzo di stretto idraulico, di guisa da fornire un grosso masso del peso di circa 450 chilogrammi, che poi si rompe col martello. Lo stampo è un robusto prisma di ghisa che si fascia, all'istante che deve sottoporsi allo stretto, con forti chiavarde di ferro. La sua sezione interna è quella d'un quadrato ad angoli troncati di 0m,70 di lato, la sua altezza è di 1m,20.

Lo stampo, che sta sopra apposito carro, si riempie sotto il forno in cui preparasi la pasta, ed è poscia condotto sopra rotaie di ferro sotto il corpo d'un forte stretto idraulico. Il volume della pasta vien ridotto ai due terzi, e le valvole di sicurezza si schiudono alla pressione limite, che d'ordinario è di 25 atmosfere. Aprionsi allora le viti e si conduce il carro col suo carico sotto un secondo stretto di minor forza e destinato soltanto a spingere la massa già compressa fuori dello stampo. Ciascuna operazione è compiuta nello spazio di 8 a 10 minuti. La

necessità di dover rompere col martello il masso così ottenuto costituisce un inconveniente gravissimo per tale processo, ed è forse questo il motivo per cui la macchina Marsan non è, si può dire, impiegata che nell'officina del suo inventore a Givors, dove essa lavora fin dal 1842.

La stretto Marsan può somministrare per ciascun ora tonn. 2,5 di bitumato agglomerato. Per tal lavoro si richiede un motore di 12 a 15 cavalli, che corrisponderebbe a 5 cavalli per tonnellata e per ora. Attualmente l'officina di Givors somministra, mediante quattro stretto, 150 a 200 tonnellate di agglomerati per ogni giorno.

Allo scopo di eliminare l'inconveniente della macchina di Marsan, riducendo la grossezza dei masso, senza accrescere per ciò la mano d'opera, l'ingegnere Middleton riunisce più stampi sopra un medesimo carro circolare, conducendoli, col a rotazione di questo, l'un dopo l'altro sotto una stantuffo che agisce alla leggia di un maglio a vapore, una piastra robusta di ghisa serve di base comune agli stampi durante la compressione. Allorquando questa è compiuta, un nuovo movimento di rotazione del carro conduce la mattonella al disopra di un apertura praticata nella piattaforma inferiore e al disotto di un secondo stantuffo, che spinge le mattonelle fuori dello stampo facendole cadere al basso.

Ma neppure l'apparecchio del Middleton va immune da inconvenienti, fra cui il più notevole è quello della troppa precisione che si richiede nel dirigere i movimenti del carro durante i diversi periodi del lavoro, così il compressore di Middleton venne a sua volta modificato dall'ingegnere Marsan, il quale, conservando il carro giranto, sostituì al cilindro compressore un tassello collocato sul fondo di ciascuno stampo. La base comune si trova in tal caso sulla parte superiore degli stampi, e la compressione viene operata dal sollevarsi lento e regolare del tassello. Quando le mattonelle sono bastevolmente comprese, il carro, che continua a girare con moto lento e regolare, avrà condotto ciascuno stampo in faccia ad altrettante finestre di cui va munita la piattaforma superiore, e, continuando il altra parte il movimento di sollevamento del tassello, le mattonelle vengono spinte fuori della forma.

La Compagnia dei cantieri dell'Oceano aveva esposta all'ultima Mostra industriale di Parigi un interessante modello di tale macchina, che fabbricava mattonelle del peso di 5 chil., produceva 160 tonnellate di mattonelle nelle ventiquattr'ore, ed esercitava sulla superficie di ognuna di esse una pressione di 6,500 chilogr., corrispondente poco presso a 100 atmosfere.

La macchina di Revollier ha conservato parzialmente il carretto di Middleton, rimpiazzando coll'impiego dello stretto idraulico.

Essa comprende una macchina verticale ordinaria, in cui il bitume viene rammollito mediante il vapore surriscaldato, un distributore della pasta e per ultimo lo stretto. Il distributore è un largo triangolo cilindrico pure prendendo di 3 metri di diametro, dal quale la pasta viene condotta per mezzo di pale mobili nelle forme dell'apparecchio di compressione. Questo si compone di una piattaforma del diametro di 3 metri, che gira orizzontalmente attorno ad un asse fisso verticale. La piattaforma si muove per quarti di giro, per cui in ogni movimento descrive una rotazione di 90°, essa porta quattro serie di stampi, ciascuna serie essendo aggruppata nell'interno di un cerchio di 1 metro di diametro, che è pure la misura della piattaforma dello stretto collocato al disotto. Ogni stampo parziale è aperto in alto e chiuso nel basso da un tassello mobile, come nella macchina di Marsan. È semplicemente sopra tutti i tasselli di un medesimo gruppo circolare che agisce la piastra dello stretto, di guisa che, malgrado la lentezza del modo di pressione, la produzione è tuttavia abbastanza celere. L'operazione si eseguisce in quattro tempi. Ciascuna serie di stampi viene a collocarsi successivamente sotto il distributore per ricevere la pasta, in seguito, per una rotazione di 90°, si porta in faccia ad un operaio che, mediante una piccola pala da mano, la ripone ad ogni stampo. Un nuovo quarto di giro conduce gli stampi sotto un robusto guanciale di ghisa sul quale agisce la pressione. Per ultimo, un altro quarto di giro conduce le mattonelle comprese sotto un secondo stretto che le spinge fuori dello stampo.

Un motore a vapore della forza di 60 cavalli basta pel servizio delle diverse parti di una macchina doppia del sistema di Revollier. Una macchina doppia può somministrare 10 tonnellate di agglomerati per ogni ora, di guisa che, fatta astrazione della macinazione del bitume, la forza motrice necessaria per l'insieme del lavoro è di 6 cavalli per tonnellata e per ora.

b) *Apparecchi a stampo aperto.* — Di questo sistema non abbiamo, si può dire, che una sola macchina la quale sia entrata nel dominio della pratica; ma essa fu accolta così favorevolmente dagli industriali, che per sè sola produce la metà degli agglomerati che in generale si consumano. Ne è inventore l'ingegnere Evrard, che la stabilì e costruì partendo dall'esperienza seguente fatta da lui stesso.

Comprimendo intiero di carbone secco in un tubo cilindrico avente 0m,04 di diametro e 0m,03 di grossezza nelle pareti, il tubo si squarcia tutte le volte che la sua lunghezza oltrepassa 0m,25 e tutti si può 0m,40. Gerendeau prendendo ad esame tale fatto, determinò il coefficiente di allungamento del carbone umido e secco sulla ghisa liscia che trovò = 0m,70, e ne dedusse che per impedire in un cilindro di

15 Gr.

0m,08 di diametro, 0m,03 di grossezza nelle pareti, e 0m,20 circa di lunghezza una mattonella di carbone, è d'uopo esercitare ad una delle estremità una pressione superiore a 100 chilogr. per centim. q., e superiore, per conseguenza, a 100 atmosfere.

Se pertanto si ha un tubo consumato, ma d'una lunghezza alquanto minore, ovvero d'un diametro più grande, si ha regolarmente agire su una pressione con un moto alternativo di va e vieni, e che ad ogni ritorno dell'asta s'introduca nel vuoto, che così rimane sempre polverosa di carbone, questo sarà a sua volta fortemente compresso dall'avanzarsi successivo dell'asta e aderirà alla massa stessa in precedenza indurita, e l'aderenza sarà perfetta se la base e superficie premente dell'asta è scanalata in guisa da rendere rugosa la superficie di saldatura, si potrà così ottenere una mattonella di una lunghezza quasi illimitata, che si darà poscia a pezzi.

Se invece la base dell'asta è liscia e la resistenza molto maggiore, si ottiene una serie di dischi, semplicemente sovrapposti, il cui numero corrisponderà a quello dei colpi dello stantuffo.

Nella macchina di Everard la corsa dell'asta è di 0m,14, ma tale spinta, che la punta non rompe non completamente riduceva così compressione a 0m,03.

Il diametro dei cilindri o stampi varia nelle diverse macchine fra 0m,11 e 0m,15. Ogni apparecchio comprende 16 stampi, disposti orizzontalmente sopra uno stesso piano ed alla guisa dei raggi di un cerchio, al centro, un albero verticale comunica il movimento e 16 aste di pressione con mezzo di un forte eccentrico e d'un eguale numero di bielle. Da un apparecchio a rimestare di forma comune e disposto superiormente, la pasta arriva sopra una piattaforma mobile, dove opportuni raschiatoi fanno a distribuirsene ai 16 stampi. La parte inferiore di questa si compone di due metà di cilindro leggermente ricurve, che si tengono congiunte col mezzo di cinghie. Sul fatto disposizione dà modo di regolare il grado di pressione secondo la natura dei carboni e della pasta.

Il morso principale della macchina di Everard che è notevole d'altronde per la sua forma elegante e simmetrica, consiste nella grande omogeneità dei suoi prodotti, la cui densità può arrivare fino a 1,26, limite che difficilmente raggiungono le altre macchine qualunque sia d'altronde il sistema cui appartengono.

c) *Apparecchi a ruote.* — Abbiamo già più innanzi accennato come le diverse Compagnie che fabbricano il carbone di Parigi ed i suoi congeneri, abbiano, quasi tutte, sostituito alla macchina di Popelin Decarre gli apparecchi a rotazione.

L'apparecchio che impiegasi nelle officine della Compagnia del carbone di Parigi è del Mascline, ed è formato di due ruote verticali di 2 metri a 2m,50 di diametro, sul a cui circonferenza sono, nell'una scanalature cavità semi-cilindriche, nell'altra infisse corrispondenti sporgenze a guisa d'ingranaggio. Le cavità o stampi della prima sono aperte a fondo mobile, ma questa parte esercita qui il dippiù ufficio di comprimere pressa e di spingere poscia fuori dello stampo la mattonella compressa. Quando la sporgenza di una ruota penetra nella cavità dell'altra, il fondo mobile di questa ultima si avanza dal suo lato, per un meccanismo ingegnoso e solidissimo ad un tempo, di modo che la mattonella compressa nel tempo stesso sopra ambe le sue basi acquista una densità uniforme. La coda del fondo mobile, collegata con un eccentrico, spinge poi la mattonella al di fuori quando la cavità ha raggiunto il punto più basso della ruota, una tela senza fine riceve la mattonella portandola agli operai destinati a ritirarla.

Mediante il descritto apparecchio si è potuto abbandonare affatto l'impiego del catrame, sostituendosi totalmente il bitume secco, il quale entra nella miscela per una proporzione di 28 a 36 per 100 di carbone fabbricato, mentre occorreva il 50 per 100 di cemento quando impiegavasi il catrame. Tale sostituzione trasse con sè importanti modificazioni nel metodo della fabbricazione.

Siccome il bitume secco non perde nella calcinazione che il 40 per 100 circa di materie volatili, i gas prodotti non sono più bastevoli per fornire colla loro combustione il calore necessario al loro sprigionamento, e si è per conseguenza obbligati per raggiungere tale scopo di bruciare una certa quantità di carbone minuto. In compenso la grande proporzione di coke che somministra il bitume secco aumenta il peso stesso della formola, mantenendo a 64 per 100 della miscela il che però torna a scapito della parentela e si è costretti ad impiegare una maggior quantità di cemento, il cui prezzo è superiore a quello del polverino di carbone di legno. Con tutto ciò il costo di produzione è piuttosto diminuito che aumentato, senza che ne sia per nulla pregiudicata la buona qualità del prodotto.

Gli agglomerati della macchina di Mascline e Camp non pesano che un chilogramma, e la misura dei loro lati è 0m,185 sopra 0m,085 e 0m,065 di grossezza. Tale apparecchio produce in media da 30 a 35 mattonelle in dieci ore, le ruote portando nella loro circonferenza 27 stampi e descrivendo due giri per minuto.

La produzione annuale dell'officina, che dimostrò alquanto in questi ultimi tempi, è presentemente di 3,600 sacchi di 50 chilogr., quella delle altre officine riunite corrisponde presso a poco alla medesima cifra, di guisa che si può calcolare a 3,600 tonnellate l'annuo consumo che la Parigi di questo combustibile.

A lato della macchina ora descritta e che, destinata, come ben si vede, ad un prodotto tutto speciale, adempie perfettamente alle condizioni richieste da un prodotto di tal fatta, hanvi altri sistemi a rulli tangenziali che fabbricano mattonelle propriamente dette.

Rimandiamo il lettore che desiderasse notizie particolari ed esatte sopra ognuna di tali macchine, alla memoria già citata del Brunet negli *Annales des mines*, oppure alla eccellente pubblicazione industriale dell'Armengaud; non diremo soltanto che tutte hanno per proprietà comune una grande semplicità di meccanismo, sono abbastanza con poca spesa e non richiedono gran consumo di forza; ma per natural conseguenza non sono applicabili che a materie strettamente ricche di cemento, e questo non potrà essere che il bitume secco ed una mescela di bitume e di catrame comune. D'altra parte la compressione che con essi si raggiunge è sempre imperfetta, e non si ottengono mai, col loro impiego, agglomerati così duri come quelli che ci somministrano gli altri sistemi. Fuor portando che tali apparecchi non servono mai che ad importanza tutta locale, e che dovranno sempre essere riservati per quei soli casi in cui i fittami da agglomerarsi provengono da carboni molto grassi, di facile agglomerazione, ed in cui le mattonelle prodotte non sono destinate a lunghi trasporti ed a molta numerose manipolazioni (F. Fuchs, *Rapport sur les combustibles artificiels* — *Exposition universelle de 1867*).

d) Apparecchi destinati alla fabbricazione delle mattonelle senza cemento. — Finora non ci siamo occupati che degli agglomerati che si ottengono mediante un cemento, sia quest'ultimo appartenente estratto per la massima parte. Ora però crediamo non inutile di aggiungere un qualche cenno sui tentativi, che si stanno facendo da pochi anni per eseguire affatto l'aggiunta di una materia che si rende sempre di più in più rara e costosa. Non dubito che in sul principio di tale fabbricazione, allorchè i bitumi ed il catrame erano quasi senza valore, e che la loro produzione superava d'assai il loro consumo, l'impiegarli nel produrre gli agglomerati fosse la sola soluzione logica del problema. Ma l'aumento ognor crescente della produzione degli agglomerati, nel mentre che il catrame ed il bitume, essendo i prodotti secondari delle officine del gas, non possono in ugual proporzione aumentare, avendo ora determinato un rialzo considerevole nel valore di tali materie, è naturalmente opportuno che si preoccupino gl'industriali della ricerca dei mezzi ad evitare l'onerosa necessità dei cementi bituminosi.

Così, indipendentemente dagli sforzi fatti in generale per ridurre la proporzione di cemento nominata cogli apparecchi che abbiamo descritti (macchinone e rullo tangenziale più accurati), impiego di una temperatura più elevata, e tenuta da qualche tempo di evitare affatto nell'agglomerazione dei frittami carbonosi l'impiego di qualunque materia cementante estranea. Il cemento è in tal caso somministrato dalle materie bituminose che sono contenute negli stessi carboni, e che soltanto si richiamano alla superficie dei minuti frammenti con una distillazione parziale determinata ora presso della compressione (sistema di Hennebert) ora invece dopo compiuta questa stessa e negli stampi stessi in cui fu eseguita (sistema di Barnsdorf). L'agglomerazione può essere, d'altronde effettuata con uno qualunque degli apparecchi capaci di esercitare pressioni notevoli. Quando si opera il riscaldamento negli stampi, si impiegano gli apparecchi a stampi chiusi, i quali si portano, insieme al loro contenuto, ad una temperatura di 300 a 400°, onde lo spregionamento del bitume sia bastevole a saldare compiutamente fra di loro le particelle carboniose.

Tale operazione non è evidentemente effettuabile che sopra frittami grassi e sopra miscele di carboni grassi e carboni magri, e l'economia che ne deriva per la soppressione del bitume è fino ad un certo punto resa illusoria dall'alto prezzo grande complessione degli apparecchi e dalla maggior mano d'opera. Tuttavia è certo che tal processo, per quanto imperfetto sia tuttora, troverà per le mani il cammino che sarà da seguire il giorno in cui il catrame ed il bitume saranno insufficienti nei centri di produzione dei combustibili artificiali (Fuchs, *Rapport* già citato).

Costo di produzione delle mattonelle. — Il costo di produzione delle mattonelle non può variare gran fatto da un sistema all'altro, avvegnachè, all'infuori del valore stesso del carbone, è evidente che principalmente concorre a formare tal prezzo, il bitume ed il catrame, è una quantità costante a tutti i metodi. Secondo la natura dei frittami e dei polverosi, si impiegano in media intorno fatta dal carbone di Parigi da 7 ad 8 per 100 di bitume grasso, da 10 a 30 per 100 di bitume secco, il cui costo per ogni tonnellata di agglomerato ascende, secondo i luoghi, alle cifre seguenti:

Bitume .	da lire	5,50	a lire	7,50
Mano d'opera	»	0,80	»	1,20
Spese generali di manutenzione . . .	»	1,00	»	1,70
Totale . .	da lire	7,30	a L.	10,40

I prezzi più infimi si applicano alle officine meglio collocate onde procurarsi più agevolmente il bitume, che in gran copia si trae dall'Inghilterra; tali sono le fabbriche del nord della Francia e del Belgio; mentre che da noi, ad esempio, tende piuttosto a

raggiungere la cifra più elevata, stante le difficoltà di avere a buon prezzo il cemento.

Tali considerazioni, tuttavia, perdono alquanto della loro importanza quando si riflette alle due necessità essenziali che determinarono il sorgere e lo sviluppo dell'industria degli agglomerati, l'utilizzazione dei triturati da una parte, e la produzione di un combustibile di qualità eccezionali dall'altra. Nel primo caso è d'uopo subire, piuttosto che scegliere quelle condizioni che influiscono sulla qualità e sul costo del prodotto, avendon sempre, d'altronde, un bastevole compenso nell'impiego di una sostanza che ha quasi nessun valore e che costituirebbe inoltre un grave ingombro. Nel secondo caso, cioè quando si tratta della produzione di un combustibile avente qualità eccezionali, vi è anche una ragione di più per non sottrarsi tanto agli elementi che costituiscono il costo di produzione. Ora è un fatto solidamente provato che le mattonelle fabbricate con bitume secco e con triturati ben lavati e convenientemente scelti costituiscono un combustibile il quale riunisce i vantaggi del litantrace e quelli del coke senza punto divenirne gli inconvenienti. Noi vediamo, infatti, oggidì preferirsi, per bisogni della locomozione di terra e di mare, i combustibili agglomerati ai naturali, ed abbiamo per ferma fiducia che tale sostituzione si estenderà anche in avvenire ai bisogni della metallurgia. Sonvi, infatti, tali operazioni, segnatamente nel lavoro delle ferriere, in cui la purezza del combustibile ha un influenza grandissima in quella del prodotto metallico, in tal caso si dovrebbe usare una maggior cura nel lavaggio dei triturati, in modo da ridurre il quantitativo delle ceneri al 4 ed anche a 2 per 100, cómpito per nulla difficile, in compenso si potrebbe risparmiare alquanto sulla forza necessaria all'agglomerazione.

Produzione e consumo dei combustibili agglomerati. — In mancanza di dati sicuri che rendano possibile lo stabilire il quantitativo totale della produzione degli agglomerati in Europa, trascriviamo qui alcune notizie, sulle quali potrà il lettore fermarsi un criterio abbastanza esatto sulla importanza di siffatto ramo d'industria.

I principali centri di produzione sono per l'Italia, la Società delle Strade ferrate dell'Alta Italia (60,000 tonnellate), per la Francia, la Società delle miniere di litantrace di Saint-Etienne, la Società della Chazette, quella di Grand'Combe (160,000 tonnellate), di Portes e Sénéchas (3500 tonnellate), d'Anzin e di Blanzy, ed infine la Compagnia delle Strade ferrate di Parigi-Lione-Mediterraneo. La produzione annua complessiva di tutte le sommentovate Compagnie francesi si calcola ascendere a 600,000 tonn., essa sarebbe di 400,000 tonn. per il Belgio. A proporzioni ben minori corrisponderebbe la produzione degl'imperi germanico ed austriaco. Quanto alla produzione inglese, essa pare non oltrepassi le tonnellate 150,000.

I principali consumatori dei combustibili agglomerati sono finora le strade ferrate e la marina, sia di guerra che di commercio.

Produzione dei combustibili agglomerati in Italia. — Se in quella stessa contrada di Europa cui la natura fu più larga di combustibili fossili venne tuttavia compresa la necessità di non lasciarne andar disperso i triturati ed il polviscolo, ognun vede di quanto maggior momento doveva essere per noi la trasformazione e l'utilizzazione di tali residui, per cui che dobbiamo trarre dai di fuori tutto il litantrace di cui abbisognano le nostre industrie ed i nostri mezzi di trasporto di terra e di mare. Abbiamo creduto perciò dover nostro, in argomento di sì vitale interesse, ed in mancanza di dati pubblicamente conosciuti, di farci a raccogliere tutte le più ampie notizie possibili, e il risultato delle nostre ricerche, affrettiamoci a dirlo, ci riuscì assai lusinghiero, siccome quello che ci prova non andar seconda l'Italia ad alcun altro paese in tal ramo d'industria.

La Società delle Strade ferrate dell'Alta Italia occupa, naturalmente, il posto più distinto nella produzione dei combustibili agglomerati, per cui allestì, da alcuni anni, un officina apposita in Sampierdarena. L'apparecchio che vi si usa è a ruote tangenziali, ed appartiene al tipo di Mazeline, già descritto, consiste, cioè, essenzialmente in un congegno di due grandi ruote, l'una a stampi, l'altra a sporgenze, girati in verso opposto e mosse da apposita macchina fissa verticale, il processo di fabbricazione è in sunto il seguente.

Il bitume secco, ridotto in frantumi, è commisto al polviscolo di carbone nella proporzione di 20 per 100 circa, ed il tutto è versato poi in un rimestatoio a macine verticali, dove la miscela è resa più omogenea; di qui, a mezzo di una noria o catena a cassette, viene trasportata in una caldaia verticale, dove è di nuovo rimescolata mediante un congegno a palmole e ridotta quasi allo stato di pasta colla immissione di una certa quantità di vapore.

Dalla caldaia, e mediante un semplice ed appropriato congegno di distribuzione, la miscela è distribuita alle cavità disposte sulla corona della ruota a stampi, dove viene compressa dalle spor-

genze ad ingranaggio della ruota opposta, per essere poi spinta fuori in forma di mattonella, mediante congegno eccentrico solidario alla ruota a stampi.

Il bitume secco occorrente ai bisogni di questa fabbricazione è preparato per gran parte nella officina stessa colla distillazione del catrame del gas che la Società si procura dalle principali città della penisola.

Le mattonelle che si fabbricano a Sampierdarena sono foggiate a tronchi di piramide a basi parallele. La produzione corrisponde a circa 11 tonnellate per ora, considerando che il prodotto di ciascuna giornata di 10 ore di lavoro è in media di 110 tonnellate.

Il peso di una mattonella appena uscita dalla forma è di . .	chil. 6,080
Dopo asciugamento all'aria la stessa mattonella pesa. .	» 4,950
Essiccata in ambiente scaldato a 100°	» 4,780
Il volume di una mattonella corrisponde a decimetri cubi. .	» 4,250
La sua densità appena uscita dalla forma è	» 1,195

La forza impiegata è quella fornita da una macchina motrice che lavora a 4 atmosfere effettive, corrispondenti a circa 18 cavalli a vapore, d'onde si ha che per produrre una tonnellata in un'ora si dovrebbe impiegare un lavoro meccanico corrispondente a $\frac{18}{11} = 1,63$ c. v.

Il riscaldamento necessario per la fusione del bitume nel recipiente principale di rimescolamento si ottiene, come fu detto sopra, mediante un getto di vapore a 200° circa.

A compimento delle sovraesposte notizie aggiungiamo la tavola seguente, dalla quale appare anzitutto come la produzione dei combustibili agglomerati per cura della Società delle Strade ferrate dell'Alta Italia segua un movimento di continuo e regolare sviluppo, e che, quand'anche precipuo scopo della Società stessa sia quello di produrre un combustibile veramente eccezionale, il costo del prodotto non giunge tuttavia a superare quello del miglior litantrace grasso, il quale, in media, corrisponde appunto a lire 35 la tonnellata.

FABBRICA DI MATTONELLE DI SAMPIERDARENA.

Prospetto comparativo delle produzioni negli anni 1867-68-69-70.

Materie impiegate	1867 Produzione tonnellate 27,539		1868 Produzione tonnellate 30,312		1869 Produzione tonnellate 31,375		1870 Produzione tonnellate 35,229	
	Somme spese	Costo per tonn.	Somme spese	Costo per tonn.	Somme spese	Costo per tonn.	Somme spese	Costo per tonn.
Carbone minuto e combustibile diverso	766,227 97	27,823	769,346 11	25,381	795,457 91	25,359	937,523 68	26,610
Bitume secco	205,508 25	7,462	200,898 69	6,627	227,748 53	7,258	210,786 30	5,982
Combustibile per le caldaie. . . .	36,301 02	1,318	33,487 23	1,104	35,056 64	1,117	47,656 15	1,350
Manutenzione, ingrassi, illuminazione, pezzi di ricambio, ecc.	7,363 23	0,268	11,333 34	0,374	16,882 14	0,532	10,986 97	0,310
Personale e mano d'opera	32,160 80	0,168	31,341 68	1,034	30,247 84	0,964	29,499 90	0,850
	1,047,561 27	38,039	1,046,407 05	34,520	1,105,193 06	35,225	1,236,463 00	35,102

Nè alla sola quantità che generalmente si produce nelle officine di Sampierdarena si limita il consumo di combustibile agglomerato per parte della nostra maggior Società ferroviaria, avvegnachè una quantità non di molto inferiore ne fu data ad appalto e si fabbricò in un'officina della stazione di Alessandria (1).

Saggio chimico degli agglomerati. — Di mano in mano che l'industria degli agglomerati andava acquistando importanza ed estensione, il catrame ed i bitumi, elementi essenziali della loro fabbricazione, presero pure a crescere con una progressione piuttosto rapida, e il loro prezzo è a quest'ora tutt'altro che stazionario, in tale stato di cose, il fabbricante dovette preoccuparsi della ricerca d'un qualche mezzo pratico con cui poter riconoscere sollecitamente il valore o titolo di tali sostanze, in ordine alla loro facoltà agglutinante. È pur d'uopo sentire di poter ad un momento qualunque della fabbricazione riconoscere se le miscele hanno raggiunto quel perfetto grado di omogeneità che abbiamo veduto essere condizione essenziale per la buona riuscita delle mattonelle. Chiamiamo poi un metodo di saggio rimarchevole al consumatore, il quale, indipendentemente dalla prova diretta, può in ben più breve tempo riconoscere la composizione di un agglomerato, e darne un criterio abbastanza esatto della sua bontà relativa.

Guérard Desbaumes raggiunse il doppio scopo dianzi accennato col metodo seguente: egli esamina dapprima comparativamente, in ordine al relativo potere agglutinativo, i tre prodotti che si impiegano in questa industria, cioè, il bitume secco, il bitume grasso ed il catrame, il valore di tali prodotti sta unicamente in ragione delle sostanze liquide e facilmente bollenti che vi si contengono (benzina, nafthalina, creosoto, antracene ecc.). Tali sostanze essendo solubili nel solfuro di carbonio, si possono col suo mezzo facilmente titolare con una discreta esattezza. L'autore giunse col suo metodo a stabilire che 100 parti in peso di bitume secco contengono 57.5 parti solubili ed agglutinative, bitume grasso 72.0, catrame separato dalle acque amoniacali, 76.2.

Stabilita per tal modo la natura del cemento impiegato, riesce agevolmente facile il riconoscere, durante la fabbricazione, se il lavoro del rimescolamento procede *regolare* e se la miscela è omogenea. Basta per ciò che ad un dato momento si prenda una quantità pesata di miscela, la quale si esaurisce col solfuro di carbonio, la differenza di peso darà immediatamente la proporzione dei metalli solubili eliminati dal solvente.

Se la natura dell'agente agglomerante non è conosciuta, come nel caso, per esempio, che si abbia a stabilire un giudizio sopra materie provenienti da fabbrica straniera, il problema consiste prima nel riconoscere se la materia cementante è catrame, bitume secco, o bitume grasso, ovvero una miscela di tali sostanze, e nel determinarne poscia la quantità. Si opera allora nel modo seguente: le porzioni da analizzare si esauriscono con solfuro di carbonio, e la quantità di agglomerante è data dalla differenza dei pesi, anteriore e posteriore al trattamento. Si evapora poscia con precauzione il solfuro di carbonio, il quale lascierà la materia agglomerante come residuo, se il cemento è costituito dal catrame, il residuo suddetto conserva alcuni volatili a temperatura relativamente bassa, e perderà notevolmente del suo peso se viene scaldato da 100 a 200°, la esistenza o la non esistenza del catrame residuo riconosciuta si ricaverà di nuovo spingendo questa volta la temperatura a 300°, di lui nuovo si pesa, e se vi ha perdita di peso, questa è da attribuirsi alla volatilizzazione degli idrocarburi pesanti, e da tal fatto si può argomentare l'esistenza nel bitume grasso; mentre che, se non si verifica alcuna perdita di peso a tale temperatura, ciò indicherebbe che la materia cementante è costituita dal bitume secco.

Formelle da concia. — Appartengono ai combustibili agglomerati quelle formelle che si fabbricano in Italia dai conciatori, allfine di trarre partito delle materie concianti, scorie di quercia, di castagno, di pino, ecc.) che furono per l'uso esaurite dal tannino. Tali materie, che hanno l'uomo estraggono dalle fosse, si ammucchiano in un angolo dell'officina, dove si conservano fino alla stagione estiva, che è la più propria per la fabbricazione delle formelle. A questo si dà la forma di un disco, del diametro di 30 centimetri in circa e dell'altezza di 3 a 4 centimetri, le due facce piane sono tuttavia alquanto disuguali, onde il disco rappresenta la sezione di un cono molto acuto. L'uso a modellare le formelle uno stampo fatto a modo di cerchio leggermente conico, di lastra di ferro; questo si pone sul suolo, che vuol essere ben battuto, collocato più stretto in basso, poi lo si riempie di vecchia concia inumidita con acqua, per addensare poi la materia nello stampo, l'operaio salta sopra la medesima con piedi nudi, e si esercita quanto può la pressione del proprio peso, accrescendone l'efficacia col saltarvi sopra a ripresa, finchè la formella ha acquistato tanta soli-

(1) Se ci fu dato di poter segnalare ai nostri lettori il bel punto che occupa l'Italia nostra nella produzione del carbone agglomerato, lo dobbiamo alla squisita gentilezza colla quale i signori cav. ing. E. Pellati e cav. ing. C. Sforzini erano versati il prezzo del materiale e della lavorazione a capo il secondo dell'alfine degli studi presso la Direzione Generale delle Strade Ferrate dell'Alta Italia, si compiacquero fornirci le notizie ed i dati numerici sopra esposti. S. Fanucci.

dati da potersi estrarre senza temperie, il che si fa portando le stampe prese su di un area dell'officina, su cui esse si capovolgono in modo che, comprimendo leggermente le formelle quanto agevolmente è esso, in virtù della consistenza delle stampe. Le formelle collocate a una accanto all'altra, si abbandonano ad essiccazione ai raggi del sole per alcuni giorni, poi quando esse hanno acquistato sufficiente durezza, si trasportano e si aggruppano entro apposite rastrelliere ed in tinaia, disposte intorno al cortile dell'officina, dove sono al riparo dalla pioggia, essendo invece nel tempo stesso dall'aria, sicchè l'essiccamento procede per tutta la calda stagione, e le formelle si addensano e si restringono alquanto di volume. Al principio dell'inverno esse sono in stato da potersi porre in commercio.

Le formelle di concia si vendono al prezzo di 9 a 12 lire il 1000, pesano ciascuna da 200 a 300 gr., onde non è a dirsi che esse contengano un combustibile di prezzo non infimo, ma la loro fabbricazione offre ai concialori un mezzo convenientissimo per trarre partito di un residuo di fabbricazione che loro sarebbe d'ingombro. Adesso tali formelle trattamento, e perciò si prestano a produrre un blando riscaldamento nei focolari domestici. Le ceneri che esse somministrano non contengono che quelle materie inorganiche che l'acqua non discioglie, esse pertanto non sono ancora nè al bucato, nè a quelle operazioni tecniche nelle quali le ceneri mostrano la loro efficacia per non alcalino solubile.

Certamente in questa fabbricazione si potrebbero introdurre non poche migliorie per rendere più rapido e più economico il lavoro e dare maggiore durezza alle formelle coll'impiego di macchine atte ad uniformemente dividere dapprima, poi comprimere la concia entro le stampe. Uso generale, intanto, è di affidare la fabbricazione delle formelle a giovani operai o a donne, con un corrispondente risparmio materiale.

Non pare vincolo alcun pure fabbricare formelle colle vinacce contenenti gl'involucri degli acini, i semi delle uve, frantumi di grappi, ecc., se ne ottiene un ottimo combustibile, che vale con lamina ghiera, per le materie combustibili di cui abbondano i semi dell'uva. Miglior economia però sarebbe il rimandare tali residui dalla vendemmiatrice nella vigna, perchè almeno in parte, le si ridonerebbero quei materiali che se ne asportano ogni anno dalla vendemmia (Sobrero, *Manuale di chimica*).

Agglomerati di torba e di lignite terrosa. — A completamento di quanto abbiamo detto sugli agglomerati di lignoniere e ad esse affini, e sulle formelle di concia dei fabbricanti di cuoi e di stivali, aggiungiamo qualche parola sulle operazioni alle quali si sottopongono, da pochi anni in qua, la torba e la lignite terrose.

1° *Preparazione della torba.* — La mattonella di torba ottenuta direttamente hanno poca densità, e sono sempre impregnate d'acqua. La essiccazione e la torrefazione si fanno come si praticano nella Svezia, ne accresce la densità quando la torba è già di per se stessa di natura alquanto compatta, ma il procedimento è costoso lungo e può anche perciò oltrepassare i limiti di una produzione economica.

Si tentò di espellere l'acqua per via di compressione immediata. Ma si frappongono bene spesso un certo ostacolo l'elasticità della mattonella ottenuta colla vanga, e la natura stessa delle fibre vegetali. Fu riconosciuto che per rendere più facile e più perfetta la compressione occorreva anzitutto tagliuzzare e sminuzzare la torba. Ridotta in tale stato e nel tempo stesso ben pigiata, non soltanto costituisce una massa più omogenea, ma acquista immediatamente per una semplice essiccazione, ma se fatta sull'aria aperta, una densità maggiore. La prima operazione pertanto che giova sottoporre la torba quando vogliasi accrescere la densità è un macellamento energico di tutta la massa. Si potrà tuttavia farne a mano nel caso di una torba leggiera e lunghe fibre poco decomposte, in tal caso si estrarrà la torba colla vanga e si concherà nel modo ordinario, e poscia si potrà comprimere le mattonelle fra due cilindri orizzontali di 0m,45 di diametro. Si raderanno così in forma di parallelepipedi irregolari della grossezza di 0m,01 e di compattezza notevole. L'operazione tuttavia non riesce a buon fine che colla torba a lunghi filamenti e strati, nel caso più comune di torba molto decomposta e stolla, non si arriverebbe ad alcun buon risultato.

Si procede allora in altra maniera, scegliendo fra due metodi, che si potrebbero distinguere con nome di via umida e di via secca. Il primo sarebbe, al dir di taluni, di origine francese e se ne farebbe autore il Challeton (ma, secondo il Percy *Metallurgy*, 1864, vol. 1, pag. 77), il metodo sarebbe stato portato in Inghilterra fin dal 1837 e benefizio di certo Lanong. Il secondo è di origine orientale, ma fu sopratutto perfezionato ed applicato in Baviera dall'ingegnere Exter.

Metodo della via umida. — Tale metodo comprende due operazioni distinte: il macellamento e sfilacciatura e la formazione dei pani e mattonelle. La prima si pratica ovunque in modo, si può dire, identico: il macellamento delle mattonelle varia da una torbiera all'altra. Cureremo alcuni esempi presi Langhiere nella Svezia, la torba è introdotta insieme a poca acqua, in un cilindro orizzontale di lamiera di ferro di 0m,90 di diametro e 2m,50 di lunghezza. Un asse mobile ad alette o coltelli disposti normalmente traversa il cilindro, anche con parole interne stanno pure infisse, di distanza in distanza, coltelli contrarii ai precedenti. L'albero descrive da

20 a 25 giri per minuto, e la torba, la quale entra per un estremo del cilindro in istato grezzo, ne esce per l'estremo opposto tagliuzzata e ridotta in pasta qui passa fra le mani di operai, i quali la lavorano in mattonelle alla maniera ordinaria. Il cilindro e granulatore richiede una forza di tre a quattro cavalli. Due uomini ed un ragazzo addetti alla granulatrice, e due uomini con due ragazzi nell'officina di modellamento, manipolano ogni giorno 12 000 mattonelle di 0m,30 sopra 0m,15 e 0m,10. L'essiccamento si fa prima all'aria aperta e si termina poi in forni.

Nelle officine di Sinbach in Baviera, e presso le torbiere di Tuellfeld in vicinanza del lago di Ginevra, nella Svizzera, il cilindro spappolatore è verticale, ed ha 1m,15 di altezza e 0m,65 di diametro. La pasta è modellata in un apparecchio a ruote orizzontali, con manica di dieci o quattro fasce di stampo a fondo mobile, il quale sollevandosi per opera di un eccentrico, spinge fuori le mattonelle. Il tutto è fatto di legno; una forza di dodici cavalli è bastevole per lo spappolatore e la ruota a stampo. Osserviamo però che tale sistema continuato praticato un semplice apparecchio di modellamento che di rado compie uomo. Facciamo così, a primo aspetto, una difficoltà in pratica, è di disseccare l'acqua sommariamente per via di compressione, quando trattisi di una pasta molle. Se si opera nel mezzo di stampi chiusi è necessario anche l'acqua possa sfuggire, e che la stantuffo non rimanga costantemente la cavità, e che il fondo sia traforato, ma in molto i casi la pasta sfugge insieme coll'acqua. Il dirigere sistema consiste nell'avere uno stantuffo di compressione che scorra nella cavità costantemente, chiudendo il fondo dello stampo con una lastra di ferro a piccoli fori, da velarsi con un diaframma di tela che operi a guisa di filtro. Ma l'espediente non ne pur esso immune da inconvenienti, ed infatti, se le maglie della tela sono piccole, ben presto si intrattengono le materie sono rade, le parti fine della pasta sfuggono insieme coll'acqua. Si vede adunque che il modellamento necessario richiede una manipolazione preliminare, e che è difficoltoso l'estrarre immediatamente e per via di semplice compressione mattonelle dense e prive d'acqua.

Affine di evitare la difficoltà ora segnalata, Chilton a Montanger sostituì al modellamento propriamente detto un modo d'operare che si fonda sulla sbarazzamento dell'acqua per filtrazione lenta.

La torba è tagliuzzata ed impastata come dicemmo, poi, allora è ridotta in forma di poltiglia liquida coll'aggiunta di nuova quantità di acqua. Della poltiglia si cola poi per una stoppa destinata a ritenere le pietruzze, le radichette e le parti legnose non decomposte e non abbastanza macerate, si fa poi ultimo arrivare entro fosse o vasche di 0m,30 di profondità e con fondo di legno bucherato e coperto di una strato di granelli di qui l'acqua sgocciola lentamente, ma in istato di limpidità quasi perfetta. A capo di due o di tre settimane, o di quattro a cinque se la stagione è non da la pasta sufficientemente indurata da poter essere nel suo stesso tagliata in mattonelle le quali poi sottoposte ad essiccazione ordinaria. Si ricava per tal modo un combustibile di quale contiene bitumi, come le torbe estratte nelle vicinanze da 15 a 10 per 100 d'acqua ma di densità e durezza di gran lunga superiori. La densità di questo prodotto industriale sarebbe 1 143 e trovasi sensibilmente rispetto alla torba primitiva nel rapporto di 1 a 3 ed anche di. Il vano dal metodo sta nella sua lentezza nella spesa superflua occupata, nella rapida estrazione dei fiumi e nella troppo elevata mano d'opera.

L'ingegnere Schmitz di Parigi si propose di depurare le torbe modificando leggermente il metodo ora descritto di Chilton (*Bulletin de la Société d'encouragement*, 1860). La poltiglia proveniente dalla spappolatrice arriva in una prima fossa a fondo sono dove per un riposo di pochi momenti abbandona la materia torbosa più grossa mentre che l'elemento combustibile rimane sospeso. Spandendo allora una soluzione si la rendere la poltiglia in una seconda fossa, il suo fondo opera a guisa di filtro. La pasta è poi a suo tempo divisa e fatta seccare come a Montanger. Tale metodo di depurazione non fa che accrescere le spese e sarebbe tutto al più applicabile alle torbe gleiose o melmose, mentre in generale sono piuttosto argillose. I combustibili, d'altronde, non hanno fortunatamente sopra raggiunto un tale valore da rendere un nuovo prezzo i modi di depurazione descritti. Quanto al processo migliore partito è di bastarsi all'uso delle torbe contenenti da 8 a 10 per 100 di ceneri, piuttosto che cercar di depurare quelle che sono più terrose.

Il costo del trattamento non comprese l'estrazione è a Montanger di circa lire 7 50 per tonnellata di mattonelle secche all'aria e di 11 a 12 lire per l'estrazione delle spese. In Germania e nella Svizzera si ha un costo totale di 10 lire.

Metodo della sua secca e metodo di Ziegler. — Il metodo della sua secca richiede sostanze per poter essere applicato, un giacimento torboso sempre e continuo in ogni sua parte, e vasto abbastanza da potersi operare, all'occorrenza, canali di scolo per le acque, e per quanto è possibile scevro di radici dure e di tronchi. Tali condizioni si trovano riunite in alcune delle vaste torbiere di cui si ritrae l'Alta Italia, e fuori di noi trovasi il grande deposito torboso di Neuplatmoor in Baviera e quello della torbiera di Frohnrge nella Svizzera, in questi due ultimi luoghi infatti, si pratica da qualche tempo il metodo di Ziegler.

La palude torbosa è dapprima colata ad una certa profondità per livellarne il prosciugamento, si tolgono le erbe, i grossi tronchi, i ceppi, i cespugli e per ultimo lo strato di terra vegetale che copre il deposito torboso. Ciò fatto, col mezzo d'una specie di aratro, munito di largo tagliente orizzontale, si trade la torba a strati di 1', rendendoli di profondità per cui ne viene quasi polverizzata e si vuotica poi colla massima facilità. L'apparecchio è utilizzato, nella torbiera di Haspelmoor, ad un campo continuo mosso in circolazione da una locomobile. Un certo numero di donne, rivolgendo continuamente con rastelli la torba così tagliuzzata, ne favoriscono il pronto essiccamento. La torba polverulenta è condotta all'officina di compressione per un tratto di strada ferrata, viene setacciata per separarne le radici ed altri corpi estranei e la massa in polvere si fa cadere sopra un nastro meccanico che si compone essenzialmente di un pavimento di lamiera a doppia parete, frammezzo a cui circola il vapore perduto della macchina motrice e l'aria calda proveniente dai focolari della macchina stessa.

Nel breve spazio di un'ora la torba è ridotta a non più contenere che 10 a 12 per 100 d'acqua, e trovasi riscaldata in circa a 60°. In tale stato la parte combustibile arriva all'apparecchio compressore che si compone, come nella macchina di Gerard, di cilindri a stantuffo e di stampo aperto. Si ottengono mattoni e pezzi del peso di 4 a 500 gr. e della dimensione di 0m 18 per 0m 08 e 0m 03 di profondità. Con tre stretto, della forza di 10 cavalli cadono, si preparano 50 tonnellate di mattonelle in 20 ore di lavoro continuo. La densità di tale agglomerato, quando la torba è pura, varia fra 1,20 e 1,30, è perfettamente igrometrica e si conserva bene all'aria. Il lavoro nella palude non dura che per quattro mesi più caldi dell'anno, ma nelle officine di essiccamento e di compressione si lavora tutto l'anno, essendo per ciò sufficiente la torba raccolta nei quattro mesi. La tenacità di tali mattonelle è grande, ma se per un essiccamento più spinto si riducesse la proporzione dell'acqua al 7 od al 8 per 100, esse tenderebbero a sgretolarsi. Si vede da ciò che l'acqua serve in tal caso, come di cemento. Ogni estimatore di tali mattonelle pesa 90 chilogrammi, pel servizio delle locomotive si calcola ne occorrano da 125 a 140 chilogr. per sostituire 100 chil. di lignite ordinaria.

Si otterrebbe, senza dubbio, un combustibile più vicino ancora al bitumiroso per le sue proprietà se, dopo aver portata a maggior grado di secchezza la torba, si sostituisse poi all'acqua, come cemento, una piccola quantità di catrame leggermente cotto, così proponevo, or sarà una trentina d'anni, l'ingegnere Wolum.

Ad Haspelmoor la coltivazione di quel giacimento torboso costa da lire 3, 25 a 3, 50 per tonnellata, ed il lavoro dell'officina di compressione lire 0, 25 a 0, 40, sì che occorrono ad un costo complessivo di lire 11, 50 a 14, 90 per tonnellata. Il separare, per conseguenza, al costo del metodo per via umida, ma in cambio le mattonelle sono più dense e contengono minor quantità d'acqua.

2° *Modellamento e compressione delle lignite terrose.* — Le lignite terrose, abbondantissime in Germania, soprattutto nelle vicinanze di Halle, si possono agglomerare come la torba, seguendo pure in tal caso i due metodi.

Si può preparare mechanicamente una specie di pasta molle, aggiungendo alla lignite piccole quantità d'acqua, poscia si modella tal pasta, vuoi colla mano, vuoi col mezzo di un sistema a ruote inclinate. Le mattonelle così ottenute non hanno grande compattezza, e la loro densità non è quasi più elevata di 0, 80, così facilmente si sgretolano e richiedono una lunga esposizione all'aria od un essiccamento in forno.

Per tal motivo, in prossimità di Halle e vicinanze di Exter, si trattano le lignite terrose mattamente come la torba farinacea di Haspelmoor. L'operazione riesce anche più facile perchè in generale le lignite terrose sono molto meno umide che non sia la farina di torba. Le mattonelle così preparate hanno identico aspetto con quelle di Haspelmoor e a parità uguale producono pure identico effetto. Siffatto modo d'agglomerazione costa ad Halle 7 lire, incirca, per tonnellata, così altrettanto come la preparazione delle mattonelle di bitumiroso ad 8 per 100 di bitume, ma si potrebbe farne, con apparecchi essiccatori e compressori meglio disposti, ridurre tal costo a 5 lire. Gruner, *Annales des mines*, 1864).

COMBUSTIBILI FOSSILI (PERDITA CHE FANNO STANDO ESPOSTI ALL'ARIA). — I combustibili fossili, principalmente i bitumiroso e le lignite, stando ammucchiati all'aria libera, e sotto tettoie e in magazzini, soggiacciono a qualche perdita dovuta pel loro potere calorifico e per le altre loro qualità, ovvero si conservano malterati abbastanza a lungo, di modo che non debbono temere menomamente di valore quand'anche più o meno invecchiati prima di metterli in opera. Questa importantissima questione per tutte le industrie che hanno necessità di servirsene per fornaci o caldaie fisse o motrici, fu trattata e discussa in Germania di recente, ed ecco quali furono i risultati ottenuti dalle esperienze istituite.

Grundmann professore nella Scuola delle miniere di Tarnowitz fu primo ad occuparsene. Trovò che, lasciati alcuni bitumiroso all'aria, sebbene si frangessero in pezzi minori, tuttavolta nulla perdettero del loro peso specifico, nè si gravarono più di acqua igro-

semplice, mentre, per l'opposto, sarebbero aumentate le ceneri tanto che, mentre ne contenevano da 5 per 100 dopo due mesi e avrebbero contenuto 6,2, dopo cinque mesi 10,4 dopo nove mesi 16,8. Ne conchiude che l'accrescimento delle parti incombustibili doveva avvenire per una dimenazione progressiva che andassero facendo le loro componenti volatili e gassose per influenza appunto dell'aria. Se ciò fosse veramente, essendo cresciute più del doppio le ceneri, sarebbe succeduta una dispersione di 38,213 di parti utili, e nei litantraci non ne sarebbe rimasto che il 41,8.

L'accennato di un fatto sì gravemente importante commosse parecchio amministratori di Strade ferrate, e lo spinse a far intraprendere nuove investigazioni affine di conoscere quanto fosse di vero in quelle pubblicate dal Grundmann. Litantraci inglesi, esposti all'aria per dodici mesi in Hartung, non diminuirono che di 0,08 per 100, dimenazione di pochissimo conto, se non che non si può dedurne qualche conclusione accertata, dacchè non si pensò a determinarne lo stato igrometrico nè avanti nè dopo averla lasciata esposta all'aria. Altre investigazioni posteriori non meritarono fiducia maggiore, perchè e non si verificò lo stato igrometrico, e si sperimentò con massere, dal cui effetto non si poteva molto dedurre di preciso.

Successivamente Reder si accinse con più accuratezza a ricerche pel detto scopo, ed ecco quali furono le conclusioni che ne trasse operando sui litantraci d'Ibbenbüren e di Conri in Westfalia.

1° Il litantrace d'Ibbenbüren durante una prova di un anno di esposizione perdette 1,4 per 100 del peso; quello di Conri non soggiacque a perdita di sorta alcuna.

2° Il potere calorifico del primo diminuì tuttavolta del 5 per 100, nel secondo tale perdita fu maggiore, cioè di 2,6 per 100.

3° Circa alla quantità del coke che ciascuno produsse, sperimentando in crogiuolo, avvenne per la prima volta una dimenazione di 4,6 per 100, e per la seconda una dimenazione del 2,1 per 100 rispetto alla proporzione ottenutane prima di lasciarli esposti all'aria libera.

Reder oltre a ciò volle riconoscere quali fosse l'aumento di cenere, e se salisse alle proporzioni notevoli indicate da Grundmann. A tale effetto si provvide de' medesimi litantraci che questi aveva adoperato nelle sue indagini, e giunse risultati:

1° Che i tre litantraci provvisti per l'uopo indicato non perdettero di peso in un anno, anzi crebbero piuttosto lievemente.

2° Che le ceneri non crebbero.

3° Che uno dei litantraci (ero di Sonna) diede meno di coke, gli altri due ne fornirono tale quantitativo, quale in istato fresco.

Wurmstrapp indotto pure dalla notizia delle ricerche di Grundmann, si volse a somiglianti osservazioni sulle lignite e verificò che a temperatura di 25 a 40° c. vi lo sviluppo sensibile di acido carbonico, che a 15° lo sviluppo si mantiene, ma di pochissimo conto, che da 80 ad 85° l'acido carbonico si svolse abbastanza copioso, a 110° e poi a 120° si fermò più copioso ancora. Tuffando la lignite nell'acqua, e tenendola a gradi più elevati ancora, a 125°, a 135°, a 140° e finalmente a 150° il fenomeno si rese gradatamente più copioso, tanto che si ebbe a dedurre, che se avesse protratta l'esperienza a 180° per quattro mesi continui, essa avrebbe perduto tutto il carbonio in istato di acido carbonico. Ne consegue adunque che in tempo non molto lungo la lignite qualora sia portata ad una temperatura inferiore d'assai a quella in cui si accende, può perdere con abbondanza de' suoi elementi combustibili, caso che succede senza fatto alterandosi, stando ammucchiata e bagnata si vada scaldando da sè, come anche accadere, ed in specie qualora si scalda al punto in cui potrebbe infiammarsi spontaneamente.

COMBUSTIBILI (INFLUENZA DELLA CORRENTE DI ARIA PEL LORO MAGGIORE EFFETTO) (chim. tecn.). — È noto che la corrente dell'aria che passa sul combustibile accresce secondo la proporzione con cui l'investe e lo penetra, e la rapidità con che vi passa sopra, influisce notevolmente a renderne più vivo e più compiuta la combustione, come è pure noto che se avvenchè vorrà ed una rapidità di corrente troppo affrettata ne diminuiscono l'effetto utile, perchè ne sottraggono calore per la dilatazione. Era adunque cosa importante da determinare, entro quali termini e la copia dell'aria e il suo muovere contribuiscono più acconciamente a produrre una combustione meno imperfetta ed il mezzo possibile di saturazione di calore, e fu a tale intento che il Commissario de Marsilly al quale siamo debitori di ottimi studi sui combustibili minerali intraprese un buon numero di esperienze tanto nella fornace di una locomotiva, quanto in quella di una macchina fissa, scaldata col litantrace e di cui diremo compendiosamente i risultati ottenuti.

Per la fornace della locomotiva egli verificò che a conseguire i migliori effetti giova che si regoli l'ingresso dell'aria in maniera che sia in loro accadenza, ma con tirania gagliarda procurando al possibile che l'aria si mescoli colla massima intimità ai gas svolti dai combustibili affinchè questi che non fossero peranco combusti lo possano essere, e svolgano quella parte di calore di cui sono capaci allorquando arrivano al pieno grado del loro abbruciamento. Parvegli che l'azoto attraversasse il carbone rovente senza alterazione di sorta, nondimeno formò congettura che per una qualche parte si con-

verta in acido nitrico, come succede quando si abbrucia il carbone nell'ossigeno puro. Dalle analisi eseguite sulla quantità di aria eccedente che si introduceva nella fornace, trovò che l'eccedenza può essere calcolata tra il 7 e l'8 per 100, che l'ossido di carbonio era in minima quantità tra i prodotti della combustione, che non si svolgeva fumo, tranne che nell'atto della carica e per pochi minuti dopo.

Circa alla fornace per la macchina fissa, ebbe a rimanere che per una combustione sufficiente occorreva un esuberanza notevolissima di aria, la quale raggiungeva non meno del 38 per 100, ma che quasi tutti i gas combustibili rimanevano consumati, senza tuttavolta che fosse impedito uno svolgimento copioso di fumo derivante dalle particelle carboniose, le quali si formano allorchè la fiamma dei gas carburati tocca le pareti della caldaia, le quali, relativamente ad essi, si possono dire fredde. Succede in allora che gli elementi degl'idrocarburi si disgiungono, il carbonio si deposita in nero fumo che rimane incombusto, mentre l'idrogeno si combina coll'ossigeno dell'aria in cui si trova mescolato.

Dalle indagini fatte il Commissario dedusse quanto due conseguenze: 1° che per ottenere la combustione delle particelle di carbone disgiuntesi dall'idrogeno degli idrocarburi volatili basta che l'aria sia in lieve eccedenza;

2° Che, nondimeno, non si otterrebbe l'effetto qualora non si movesse la rapida corrente, per cui è necessario che le disposizioni della fornace siano talmente regolate da avere mescolate ambedue le condizioni generali.

COMBUSTIBILI LIQUIDI (chim. tecn.). — Liquidi combustibili, in termine generale, sono tutti quelli i quali, loro accumulando un corpo acceso, pigliano fuoco ed ardono. Tali sono l'alcool, l'etere, i solfuri di carbonio, gli idrocarburi liquidi, gli olii grassi ed essenziali, ecc., parte de' quali, quando danno fiamma di bella luce e non fuligginosa, e sono di poco costo, giovano tanto per l'illuminazione. Ma al presente, in termine d'arte, si dà quel nome a quelli particolarmente che si sostituiscono al carbone legno, coke, litantrace, ecc. per la riscaldamento di macchine ed apparecchi occorrenti nell'industria, per la locomozione ed altre operazioni in grande. Uno di quali a tale scopo è di sì vasta applicazione e su cui si fanno esperimenti in Francia, nell'Inghilterra e negli Stati Uniti d'America.

I liquidi adoperati sono gl'idrocarburi, o naturali o prodotti nella distillazione delle materie carboniose, così i petrolii, i catrami, gli olii di litantrace e di schisto, e l'uno e l'altro si adoperano principalmente è per lo riscaldamento delle caldaie nella macchina motrice della navigazione a vapore.

Non mancano di credo di taluni degli apparecchi immaginati a quest'uopo, promettendo quanto in generale ebbe a considerare in proposito il Rankine relativamente all'argomento.

Il bisogna, osserva egli, è un combustibile completamente, e per ricavare il maggior utile possibile dallo sua combustione occorrono parecchie condizioni, che sembrano in apparenza inconciliabili. Quando si accende, importa che abbruciano sì i gas che se ne svolgono, che il carbone fino, ma torna sommamente difficile che si ne riesca, perchè introducendo troppo d'aria la combustione riesca imperfetta, o se è poca, i gas non potendo abbruciare che assai parzialmente, partono senza avere sviluppato tutto il calore che si sviluppererebbe dalla piena loro combustione, ed oltre a ciò, ne trasportano seco quantità considerevoli di quello che si sprigiona dalla combustione che si compie, per effetto della loro dilatazione. La disposizione indispensabile per evitare l'una e l'altra due disconvenienti indicati non si conseguono quasi mai in pratica, tanto più che la loro attuazione dipende dalla cura e dalle cautele che deve prendere il fuochista, dal quale non si può pretendere tale abilità e cura da venire mantenuto ad un perfetto risultato. Un fuochista per quanto sia disposto colle regole dell'arte, non fornisce in ultimo termine che effetti troppo scarsi, a cagione della negligenza di che si attende.

Ma ciò non vuole mandare con tale frequenza per combustibili liquidi, nota il Rankine, quando l'apparecchio di combustione sia stato costrutto a dovere se anche si abbia qualche negligenza, i danni non risultano sì gravi come per combustibili solidi. Aggiungasi che non torna poi malagevole di ordinare le cose in modo che nella loro combustione le perdite si riducano al minimo, restringendo in tenui proporzioni i gas che si estraggono incombusti. Non è fuori dell'ordinario che abbruciando gli olii minerali, la perdita di effetto utile si restringa al 10 per 100 del calcolo teorico, onde, qualora il potere calorifico di un idrocarburo sia stato riconosciuto, ad esempio di 22 °/₀ unità di evaporazione con apparecchi comunemente si conseguono da 19 a 20 chil. di acqua vaporizzata.

Consideriamo ancora, continua il medesimo autore, quale sia l'effetto di un getto di vapore d'acqua nel focolare in cui si fanno ardere i combustibili liquidi. In primo luogo si ha un nuovo movimento, che è quello di sospendere il liquido in guisa che, vaporizzato, si mescoli meglio coll'ossigeno necessario per la sua combustione, ed in secondo luogo deve succedere quando un atomo chimico. Tutti gli idrocarburi a temperatura elevata tendono a deporre polvereio carbonioso, qualora non vi sia concorso di tutto l'ossigeno indispensabile per la totale combustione, ma, concorrendovi l'acqua in vapore, ad un grado così cospicuo di calore, ciò non deve più avvenire, dacchè si sa che il vapore d'acqua sul car-

bone candente si sdoppia in idrogeno od in ossigeno, il quale investendo il carbone stesso, lo converte in ossido di carbonio, risultandone così un misto di due gas combustibili, i quali arderanno immediatamente, purchè si riscontrino nella proporzione d'aria che è loro indispensabile. Non devesi dedurre da quanto si dice, che abbiasi un aumento di calore, ma si ottiene invece un altro scopo vantaggioso, che s'impedisce la posatura di fuligine e si agevola la combustione delle particelle di carbone, e perciò l'intero consumo degli elementi calorifici.

Audoin pensò, per l'uso dei combustibili liquidi, di adattare la fornace in maniera che, in cambio del focolare su cui si getta il combustibile solido, si abbia una camera formata di mattoni refrattari, a vôlta, e basata sopra pavimento lievemente inclinato verso l'interno fino ad un limite ove s'innalza un muricciuolo od *altare*, di mattoni refrattari, circa in sul mezzo del posto su cui poserebbe la grata. Sul dinanzi, contro l'apertura che occuperebbe il cenerajolo, è collocato l'apparecchio di combustione, specie di grata verticale con cui un serbatoio pieno di olio minerale comunica mediante un tubo centrale, da cui diramano altri tubi, tanti quante sono le divisioni della medesima, e con ciascuno una chiave speciale. L'olio discendendo cade in zampilli finissimi sui condotti della grata, e ivi vaporizza (purchè la combustione sia cominciata) prima di cadere sul pavimento, purchè se ne regoli lo zampillare col girare delle chiavi aprendole più o meno.

Perchè la combustione si effettui, vi si spinge l'aria occorrente mediante un ventilatore, e quando il vapore si svolge, si attiva il tiranto col sussidio di un getto del vapore.

Furono eseguite esperienze valendosi del descritto apparecchio nella caldaia marina dell'yacht *Puebla*, avente la grata di 9 metri quadrati, la caldaia di 23 per la superficie di scaldamento. Abbruciandovi litantrace, la caldaia operava sugli stantoffi con una forza di 63 cavalli di 75 chilogrammetri, 240 giri della macchina per minuto e 5 $^1/_2$ atmosfere di pressione, essendo le valvole aperte in grande. Ardendovi invece un olio minerale del peso specifico di 1,044; ed essendo la combustione in pienezza e senza fumo, si ebbero 65 cavalli di forza e 242 giri della macchina per minuto. Il consumo dell'olio fu di 96 chilogr. pel viaggio di esperienza, ossia di chil. 1,47 per cavallo, effetto di 75 chilogrammetri.

Colla stessa macchina si consumarono chil. 2,25 di litantrace pel detto effetto, d'onde si arguirebbe che per uguale quantità di vapore e uguale tensione i rapporti tra i due combustibili siano come 1,47 a 2,25 di guisa che, supponendo che 1 chilogr. di buon litantrace vaporizzi 8 chilogr. di acqua, l'olio, nelle stesse condizioni, ne vaporizzerebbe chilogr. 12,24.

Wise, Field e Aydin immaginarono un iniettore per schizzare il petrolio od altro simile combustibile entro la fornace di combustione; ed è un apparecchio semplice e di poca briga, come apparisce dalla fig. 143, che qui riportiamo.

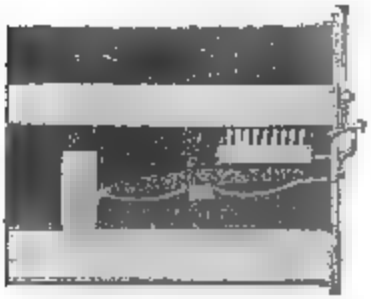
Nella figura si vede in sezione verticale: *a* è il condotto pel quale s'introduce vapore sopracaldo, cioè a temperatura superiore a quella dell'acqua bollente; un ago *s'*, inserito e mobile entro il condotto *s''*, ne concede l'uscita più o meno abbondante pel foro *s'''*. L'olio minerale vi scende per l'altro condotto *j*. I due condotti possono essere montati e smontati secondo i bisogni. L'aria in quantità conveniente si mesce tanto col vapore quanto coll'olio minerale vaporizzato, mentre passano attraverso il tubo *k'* e si intromettono nella fornace, essa ha ingresso per l'apertura *k* e n'è regolata la copia dal disco *k'*, secondo che si fa discendere o salire per la vite in cui è avvitato. Si ottiene per tal modo un afflusso di vapore sopracaldo, di aria e di olio vaporizzato, che si spinge con forza entro la fornace mediante un altro tubo, collocato immediatamente al di sopra della porta del focolare. L'afflusso va ad urtare contro un muricciolo di terra refrattaria eretto nella fornace stessa, a qualche decimetro di distanza dalla porta, e non può disperdersi per gl'intraspazii delle sbarre della grata, perchè si coprono con lastra di ferro, sulla quale si getta da principio una palata di litantrace acceso affine di provocare l'infiammazione dei vapori combustibili. L'aria poi che occorre per la combustione compiuta trova ingresso da parecchi orifizii nella porta del focolare, in modo che non vi sia tiranto ascendente per la grata. Adattando questo apparecchio ad una caldaia tubulare a fornace interna e con un solo ballitore comune, non occorsero altre modificazioni che la perforazione degli orifizii (due o tre) nella porta, e il collocamento della lastra

Figura 143.

di ferro sulla grata; tanto che in mezz'ora si può smontare ogni cosa e servirsi della fornace, caricandovi l'antracite, come nelle maniere consuete. Nelle esperienze che furono eseguite con iniettore descritto e la fornace disposta come si disse, la combustione si fece perfetta: una fiamma intensa, splendente, violacea empiva tutto lo spazio al di là dal muricciolo, e non usciva neppure l'indizio del fumo, per cui dal colore e luminosità della fiamma e dalla mancanza del fumo si poteva argnire con certezza che l'olio minerale si consumava per intero, ne' suoi elementi, nell'atto d'ardere. In un'esperienza che durò due ore all'incirca evaporarono 19 chil. $^1/_2$ di acqua per 1 chil. di olio minerale, e la caldaia fornì vapore colla tensione di 3 chil. $^1/_2$ per centimetro quadrato alle diverse macchine dell'officina in cui fu eseguito l'esperimento. L'olio minerale era di quello a prezzo minore, l'apparecchio non ebbe d'uopo che di pochissime cure, e potè essere controllato a volontà, poichè bastava accrescere o diminuire l'afflusso del vapore e dell'olio, secondo le apparenze della fiamma, per mantenere la combustione nel grado più opportuno.

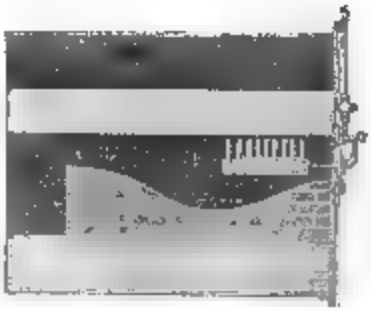
Le figure 144 e 145 danno a vedere in sezione longitudinale la caldaia tubulare a cui è annesso l'iniettore, e la fig. 146 (che per metà corrisponde ad una sezione e per l'altra metà all'esterno della faccia

Figura 144



anteriore della caldaia) mostra come vi sia nel dinanzi, e comunichi coll'interno della fornace stessa. Nella fig. 144 si vede la caldaia pel luogo e il focolare coperto da uno strato di ceneri, col muricciolo che s'inalza al termine di questo. Si comincia a coprire di combustibile comune (antracite) tutta l'ampiezza del focolare, e si fa abbruciare finchè l'acqua della caldaia, entrando in ebollizione, sia scaldata al punto che abbia acquistato una certa tensione, in allora si cessa di aggiungere carbone e si mette in azione l'iniettore, regolando la discesa dell'olio con una chiave, che si apre e chiude quando abbisogna. Incontrandosi l'olio col vapore sopracaldo, la cui temperatura dev'essere di circa 350°, scaturisce con forza nella fornace in forma di una rugiada finissima, e si accende in contatto della cenere scottante, e per poco che siasi posto riguardo alla quantità con cui è introdotto, arde interamente senza produzione di fumo. La disposizione qui accennata è quella che meglio corrisponde quando si abbia una sola caldaia, la quale deve essere scaldata ora con

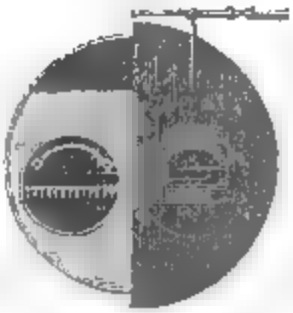
Figura 145.



combustibile solido, ora con liquido, secondo le occorrenze.

Allorchè poi si trattasse di più caldaie da mantenere in azione col combustibile liquido, e con questo unicamente, in allora gioverebbe avere la fornace quale è rappresentata dalla fig. 145, dacchè, pel caso suddetto, si ottengono risultati di maggiore utilità. Il vapore è ingenerato da una piccola caldaia ausiliare che si scalda col fuoco comune, e che

Figura 146.



non si fa agire se non allorquando le caldaie maggiori danno già vapore. Il focolare è costrutto a bella posta, secondo una curva adatta, e il pavimento dev'essere scaldato prima d'iniettarvi il vapore dell'olio minerale acciò vi s'infiammi.

Colla disposizione mentovata, in una fabbrica di prodotti chimici furono evaporati, nello spazio di *cinque ore*, 6911 chilogrammi d'acqua, mediante lo spendio di 361,8 chilogrammi dell'olio, ossia nel rapporto di 19 chil. di acqua per 1 chil. dell'olio.

Qualora si consideri che la caldaia operava con pressione di circa tre atmosfere e che l'acqua ch'era alimentata non oltrepassava la temperatura di 19°, si vede che l'effetto utile può essere ragguagliato ad un evaporazione di 21 chil. di acqua a pressione ordinaria ed a temperatura di 100° sempre in relazione con 1 chil. dell'olio consumato.

Il combustibile liquido adoperato fu quel residuo fluido, che si trascura come inutile e che rimane dai prodotti volatili della distillazione del bitume, dopo che furono ridistillati per estrarne gli olii leggieri ed il nafta o petrolio artificiale. Per conservare all'inettore la quantità sempre occorrente del combustibile si hanno due serbatoi, uno dei quali annesso direttamente all'inettore stesso, ed uno maggiore collocato alquanto più in alto, e questo è di fondo sferoidoboliforme, nel quale si raccolgono le impurezze che l'olio va deponendo e che si fanno uscire mediante un condotto chiuso a chiave. Nell'altro serbatoio vi è un serpentino, in cui si può introdurre del vapore per riscaldarlo affine di diminuirne la densità quando occorra, e nelle stagioni fredde affine di renderla più fluida.

Crew costruì pure un apparecchio suo, per lo scopo di cui qui si discorre. Consta di un ordigno di tubi, disposti a maniera di una piramide oblunga, per lo scaldamento dei generatori allungati, ovvero di un cono od anche concentrica, ossia di una spirale conica per i generatori verticali.

La piramide allungata si compone di due numero di tubi, di quelli per la combustione, che costituiscono i due giri inferiori della piramide, e di tubi vaporizzatori, posti fra essi, e che costituiscono fino al sommo della piramide. L'idrocarburo liquido, contenuto in serbatoio posto alquanto al di sopra, scende continuamente nei tubi vaporizzatori, entro cui si converte non solo in vapore lungo il cammino percorso dal calore che producono i tubi di combustione, ma pur anco (per l'alta temperatura che vi si sviluppa) è decomposto in gas permanenti, nel quale stato passa nei tubi di combustione e si cuoce accendendosi e ardendo di fiamma luminosa. Per la vaporizzazione e trasformazione in gas l'olio minerale esplica una pressione sufficiente perchè l'operazione segua non interrotta. Con chiavi, regolatori e valvole si modera il tiraggio d'aria, affinchè la fiamma sia più stabile.

Dalle esperienze eseguite da Crew in una fabbrica di sua spettanza, ottenne pel consumo di 1 chilogr. di olio minerale l'evaporazione di 18,94 chilogr. di acqua. La stessa officina, colle stesse apparecchio, fu verificata in Inghilterra che la spesa non sale che ad un terzo di quello che sarebbe col bitumatrice, quantunque questo si venda poi a molto buon mercato, essendosi riconosciuto che litri 206,60 dell'olio equivalgono per uguale effetto a 1150 chil. di carbon fossile. Godard non dubitò di affermare in una lezione pubblica, che una tonnellata dell'olio corrisponde pel calore avvantaggiato a tre tonnellate di bitumatrice.

L'olio minerale usato a tal uopo aveva la densità di 1,05, era difficilissimo da infiammare immediatamente, sporgeva un cotiino acerno gettatovi sopra, e ciò quand'anche fosse riscaldato fino a 60°, cominciava a bollire a 200° e gradatamente saliva col punto di bollitura fino a 370°.

Altri combustibili liquidi e facilmente liquefacibili, già si potrebbero nominare, come l'olio di nafta, il petrolio, la paraffina greggia ed altri idrocarburi, se non che si paragoni veruno di essi produce tanto calore quanto l'olio prodotto dal bitume di bituminosa, ed ha prezzo più basso.

Verisimili, considerando che nel trasporto dell'olio minerale come combustibile, dovendosi tenere nei serbatoi collocati nella parte destinata per tale materia, si potrebbe incorrere nel pericolo che ne ne sprigionassero vapori infiammabili e fatali a scoppiare, qualora non fosse privo di olii leggeri, prima di provvedere al grave inconveniente indirizzando nei serbatoi suddetti una corrente d'aria calda, con una data pressione. L'aria gorgogliandovi le spoglia delle parti troppo volatili, che poscia trasporta nuovo vaporizzante, e conducendole a singare nel focolare, ivi abbruciano e si consumano, e perciò rimangono distrutte.

COMBUSTIBILI MINERALI PER FARINE MATERIA CONCIANTE (*chim. tecn.*). — L'abbondanza delle lignite e della torba in Italia e l'utile che potrebbesi ricavare qualora si riescano vantaggiosi ad estrarne un tannino artificiale buono per la concia di cuoi, c'induceano a riferire in breve le osservazioni di Schey su tale proposito.

Quando si pigliano bitumi bituminosi o liquidi o per la torba di decomposizione avanzata non dovrebbe essere diversa e si scaldano per lungo tempo con acido nitrico, poi si evapora fino a secco, se ne ha una sostanza bruna, la quale si discioglie per la maggior parte nell'acqua fredda, o meglio ancora nella bollente, protraendo la bollitura. La soluzione è di sapore amaro ed alquanto astringente, e precipita la gelatina e l'albumina dell'ovo sciolte nell'acqua.

Tutte le parte solubili queste l'insolubile nell'acqua si disciolgono nell'alcole, nell'etere e negli alcali caustici e carbonati, ed usando nell'acido solforico, col quale formano un liquido rosso, che diluito con acqua depone la parte insolubile in questa. Sembra certo che costino di una specie di prodotto intermedio, maggiori si tuonino artificiale delle resine ed all'acido picrico, perchè quando sono secchi o loro si accosti un corpo acceso, pigliano fuoco e ardono vivamente e completamente con

[illegible] esplosione. Lasciando dovuto considerarsi sotto quelle differenze dai antiquati [illegible] che si estraggono dall'amore degli abeti sui combustibili fossili.

Che dall'azione dell'acido nitrico e per zeno del [illegible] sulla sostanza carbonacea si estraggono materie bituite di orzone precipitante per la gelatina, è cosa nota e recente. Hinterbott fino dal 1805 scoprì il suo tannino artificiale e però non è da meravigliare se le lignite danno prodotti consimili.

COMBUSTIBILI MINERALI (Chim.). — Col nome di combustibili si intende nel linguaggio volgare l'unione in combinazione coll'ossigeno di un corpo che per esso ha grandissima affinità, unione accompagnata da sviluppo di luce e calore. Il corpo che coll'ossigeno si combina dicesi combustibile. Il carbonio e l'idrogeno sono i due corpi combustibili per eccellenza, comechè sono considerati come migliori per sviluppo di luce e calore quei composti che di carbonio e di idrogeno abbondano, principalmente però del primo. Tutte le sostanze che negli usi domestici e industriali sono adoperate come generatrici di calore sono corpi ricchi di carbonio. Nel regno inorganico abbiamo parecchie copie di corpi combustibili, per quanto provengono per la più da decomposizione di sostanze organiche.

Mineralogicamente parlando i combustibili minerali tutti si abbruciano a poco elevata temperatura, svolgendo fiamma e odore caratteristico, tutti sono teneri e fragili, ma un poco specifico debolissimo, talora inferiore a quello dell'acqua. Dufrenoy li divise in resine, sughi di monte, bitumi e carboni fossili, ponendo in appendice gli asfalti e le argille bituminose.

Però le resine, i sughi di monte comprendono molte specie tanto poco diffuse in natura, da dover essere considerate puramente ed unicamente come minerali, epperò non possiamo discorrerne in un manuale di biologia.

Cotta comprende le resine combustibili nel gruppo carbonaceo delle rocce di diversa natura, comprendendovi le specie biologiche dalla 53ª alla 61ª inclusive, però nel gruppo carbonaceo di Cotta emergono delle sostanze di origine animale per nulla combustibili, quali il guano.

Cordier forma sulla roccia combustibile la sua quarta classe divisibile in sette famiglie, una delle quali è rappresentata dalle resine e sulle nature. Come il concetto ordinario di combustibile si attribuisce a sostanze carbonacee, noi lasciamo la classazione di Cordier per quella di Coquand. Coquand divide le sue rocce carbonacee e d'origine vegetale in bitumi e carboni fossili.

Tanto i bitumi che i carboni fossili sono dovuti a parziale umificazione e distillazione di sostanze vegetali sepolte nelle vasche terrestri, alcune così è per i carboni fossili, così si crederebbe pei bitumi, e per questo ora si annettono diverse spiegazioni che ne riguardano l'origine.

Non ne lascerò per ora che rammentare alle generalità di questi varii combustibili naturali inorganici, rimandando ad articoli speciali il trattamento di ciò che riguarda più specialmente ogni forma e qualità distinta di combustibile. Nella categoria dei bitumi entra una quantità di sostanze idrocarburate, ordinariamente solide, nere, lucenti, infiammabili facilmente e bruciante con fiamma lucente e fumo denso, lasciando poco residuo, contenenti quasi o nulla o poichissimo di carbonio libero (1/4 al massimo). Ai bitumi noi annettiamo quei carburi d'idrogeno liquidi, pastosi e gassosi che per quanto non sono considerati gran fatto come resine, pure le sono realmente per l'importanza che hanno nella costituzione della crosta terrestre. In generale si può dire che esistono numerosi carburi d'idrogeno senza ossigeno che danno tutti gli stati fisici intermedii tra l'idrogeno carbonato naturale e l'asfalto condensato, i quali si possono considerare come i prodotti residui dei carburi d'idrogeno liquidi, prendendo come tipo dei primi l'asfalto e dei secondi il petrolio. Colla massima in diverse proporzioni di liquido e di solido si hanno le forme pastose e liquide più dense, e liquide stesse rendono gli di mescugli di tutti carburi d'idrogeno di diversa densità. Ad annoverare ora i soli principali, abbiamo nella categoria dei carburi d'idrogeno il gesso, che si svolge dai depositi di combustibili fossili, il gas delle maremme, dalle sostanze organiche che si decompongono nelle paludi, l'idrogeno carbonato delle fontane ardenti, le nafte, i petroli, i bitumi, le elaterite, l'asfalto naturale, e come si appendono gli schisti bituminosi, i calcari bituminosi, i pepperini, i tufi, le arenarie bituminose e petrolifere, le ligniti, il dambite, le terrenti infiammabili. Gran parte di questi prodotti, che verranno descritti in appositi articoli, danno delle materie illuminanti, come la nafta, i petroli, gli oli distillati dai lignite, dagli asfalti, dalle arenarie bituminose, alcune dai mastici ed materiali idrologici, ed alcuni si adoperano a vernice. I bitumi compaiono allo stato di petrolio e carburo liquido le interne cavità delle rocce, e le imbrocca quando trattasi di rocce porose, di mano in mano però che per essere più superficiali sono più a diretto contatto coll'ossigeno, si ossigenano e passano allo stato di bitumi pastosi ed asfaltici. I bitumi non sono legati ad alcuna determinata e costanti formazioni cronologiche, si incontrarono finora in terreni distinti per lunghissimi periodi di tempo gli uni dagli altri, ma sono sempre costantemente connessi con linee di sollevamento. Si crederebbero i bitumi e i petroli originati da decomposizione di sostanze organiche animali e vegetali, sepolte nelle vasche terrestri, per un processo di distillazione analogo a quello che si compie-

[illegible] nella storia del bituminoso di gas illuminante. Stampa domanda se lasciarsi di questa ipotesi.

1° Dove troveremo noi tanto carbon fossile da dare gli stessi di petrolio che osservano in [illegible]?

2° Dalla distillazione del carbon fossile ottiene la bitume, perché non petroli o non bitume non troviamo bastano?

3° Perché i più grandi depositi bituminosi e petroliferi non si trovano intanto affatto carbonifero, ma più notevole del periodo carbonifero?

4° Perché non o quasi mai si incontra bitume o petrolio generato dalle incrostazioni di carbon fossile?

Secondo lo stesso autore, alla diretta combinazione dell'idrogeno col carbonio è dovuto l'origine di questi composti carboniosi, e si appoggia sull'intimo rapporto tra i bitumi ed i fenomeni vulcanici e la grande quantità di carburi d'idrogeno ottenuti direttamente per sintesi artificiale da Berthelot.

I carboni fossili, detti anche più comunemente combustibili fossili, perché realmente servono a sviluppo di calore come a principale applicazione, si presentano diversi tipi, dalla grafite al coke naturale, all'antracite, al litantrace, alla lignite, alla torba. Questi sono realmente il prodotto di decomposizione per distillazione nella vasca terrestre di sostanze vegetali provenienti da foreste abbattute e ricoperte da sedimenti, o da torbiere sepolte, o da estese galleggianti depositate in mare da grandi corsi d'acqua, o per trasporto di correnti marine. Parlando specialmente in diverse materie dei vari carboni fossili, dimostreremo il perfetto parallelismo tra la distillazione secca artificiale e la naturale. Sarà nostro compito svolgere, per quanto ci permette l'odierno di questi principali le varie spiegazioni ammesse per l'origine dei combustibili fossili, ed il modo onde determinarne il potere calorifero.

COMBUSTIONE (chim. gen.). — Si chiama combustione ogni chimica combinazione accompagnata da sviluppo di calore luminoso, o in altri termini diremo combustione ogni combinazione chimica che produce tanto calore da rendere incandescenti i corpi che si combinano o i loro prodotti, o fra i corpi che diventano incandescenti per effetto di una chimica combinazione si ha un gas, allora si ha la *fiamma*.

La combustione si classifica in combustione lenta e rapida, interna ed esterna.

Si chiamano combustioni rapide quelle di una candela, quella di un pezzo di zolfo ecc., le quali sviluppano con sviluppo di luce e con notevole innalzamento di temperatura; mentre combustione lenta è, per es., quella che ha luogo quando si abbandona il ferro all'aria alla temperatura ordinaria, come è noto, in questi ultimi casi il ferro si combina lentamente all'ossigeno senza aumento di temperatura sensibile.

Diconsi poi combustioni esterne tutte quelle combustioni nelle quali, come nelle sopraenunciate, il corpo combustibile sottrae una chimica combinazione agli elementi del mezzo in cui si trova, e diconsi combustioni interne quelle di quei corpi che contengono in se stessi tutti gli elementi necessari alla loro combustione, esempio di combustioni interne sono quelle della polvere, del mercurio fulminato, ecc.

La maggior parte delle combustioni che comunemente si osservano avvengono coll'aria. Ed è perciò manifesto che non poteva avere una conoscenza esatta del processo della combustione prima che fosse conosciuta la natura chimica dell'aria, e non è da meravigliarsi che i chimici antichi avessero avuto delle idee false su questo fenomeno, e che le non interpretassero abbia seguito immediatamente la scoperta dell'ossigeno. Ecco pertanto un cenno dello sviluppo storico delle conoscenze su questo importante fenomeno.

La combustione era per Aristotile l'effetto della separazione del fuoco (uno dei quattro elementi) dal corpo che bruciava. Secondo Plinio, la facile combustibilità del zolfo è una prova della sua ricchezza di fuoco. Successivamente fu preso lo stesso zolfo come *fuoco*, e fu creduto che i corpi partecipassero combustibili perché contenevano zolfo, come può vedersi chiaramente dal seguente tratto, ove Basilio Valentino, parlando dell'alcole, dice: « Quando è infiammato, se sopravviene rattiepidito il mercurio e lo zolfo si separano, lo zolfo brucia veramente perché è tutto fuoco e il mercurio nobile si spande nell'aria per entrare nel suo caos ».

In tempi più moderni Becher (1635-1682) supponeva che tutti i corpi combustibili contenessero un principio combustibile, una terra infiammabile, a cui dovevano le proprietà di bruciare, e Stahl (1660-1734), il notare della teoria del flogisto, il quale non fece che meglio coordinare e sviluppare le idee di Becher, diceva che tutti i corpi combustibili contenevano del *flogisto*, principio estremamente sottile, il quale perdevano nell'atto della combustione. Nelle idee di quei tempi perciò solo i corpi composti erano atti alla combustione. Il fenomeno della combustione altro non era che un potente sviluppo di flogisto, un corpo combustibile sottoposto al riscaldamento perdeva questo elemento, e quel che restava era l'altro elemento di cui esso era formato; si poteva ridare al corpo il flogisto che aveva perduto riscaldandolo con altri corpi che ne erano molto ricchi, come il carbone, il legno, l'olio. Lord Stahl diceva che il litargirio calcinato col carbone dà il piombo rivificato, perché il carbone ridava al suo flogisto al litargirio, col quale combinandosi formava il piombo. Evidentemente tutte queste opinioni avrebbero dovuto cadere colla conoscenza, che già si aveva di

tempo di Stahl, del fatto che i corpi nella combustione aumentano di peso, tanto più che un d'allora una era sfuggita allo stesso Stahl l'analogia fra i fenomeni della combustione con quelli presentati dalla calcinazione dei metalli.

Già Geber, alchimista del secolo VIII, aveva mostrato l'aumento di peso dello stagno e del piombo durante la calcinazione. Lavoisier Rey nella sua opera *Essays sur la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine* pubblicata nel 1630, fece delle osservazioni analoghe, e avendo poi prima dimostrato che l'aria è pesante, spiegò l'aumento del peso supponendo che per l'influenza del calore l'aria si impregnasse nei metalli. Nulla vide di Stahl l'aria non prendeva parte a questi fenomeni, e se ne è Stahl seguito Van Helmont (1577-1644), il quale aveva asserito che l'aria non si combinava a nessun corpo e che era sempre assolutamente pesante.

Anche Boyle confermava l'aumento di peso nella calcinazione dei metalli, ed anzi spingeva la questione molto innanzi dimostrando che in uno spazio limitato di aria la trasformazione del piombo in litargirio dava luogo ad una diminuzione del volume di essa.

Boyle fu anche per primo accennava che l'aria è indispensabile alla combustione.

Giovanni Mayow pubblicava, nel 1674, che un volume d'aria limitata non può servire in totalità alla combustione e che la parte che serve a ciò, a cui diede il nome di *spirito igneoaereo* o *spirito nitroaereo*, si unisce al corpo combustibile. Anche nella stessa opera Mayow dice che il nitro non brucia nel vuoto perchè la presenza dello spirito igneoaereo è indispensabile alla combustione e poi prima ammette che l'acido solforoso ed il solforico sono combinazioni di acido con lo spirito nitroaereo, mentre che per Stahl questi due composti erano il contrario, del solfo meno del flogisto. Nell'opera di Mayow si trova il primo germe che l'aria non era costituita di una sola sostanza, e che vari contenevano un principio speciale più adatto a mantenere la combustione, il quale era lo stesso che veniva assorbito dal sangue nei polmoni.

Se si pone mente che tutti questi fatti non condussero i loro medesimi scopritori all'interpretazione esatta del fenomeno della combustione non si può a meno di riconoscere in Lavoisier un merito grande per averli saputi *bene ordinare e giudicare*, sebbene non possa negarsi che a Black è dovuto il primo indirizzo in questi ordini d'idee che dovevano poi divenire così fecondi nella mente di Lavoisier.

L'interpretazione della combustione venne intesa dal l'esperimento fondamentale di Lavoisier sulla calcinazione del mercurio, e sulla scomposizione del mercurio ossido di mercurio ed in un gas che era una degli elementi dell'aria, e questa esperienza è una imitazione di quella di Black sulla calce. Black infatti aveva dimostrato che la calce caustica esposta all'aria si trasforma in calce dolce (carbonata) crescendo di peso, e che questo aumento di peso dipendeva dalla fissazione nella calce di un gas contenuto nell'aria, il quale mediante il riscaldamento poteva essere riottenuto tal.

Checchè ne sia, il fatto dell'aumento di peso durante la combustione era conosciuto molto prima della scoperta dell'ossigeno, e si era cercato di interpretarlo colla teoria del flogisto. Così, a ragione di esempio, Venel (1742), considerava il flogisto come un corpo leggiero fuggente dal centro della terra, e quando venendo esso sottratto dai metalli per mezzo del calore questi dovevano divenire più pesanti. Anche Guyton de Morveau nel 1761, dava una spiegazione molto simile alla precedente del fatto dell'aumento di peso nella calcinazione dei metalli.

La questione si aggravò insomma a quanto sino quando, nel 1774, Priestley da una parte e Scheele dall'altra scoprivano l'ossigeno. Il primo si limitava a constatare che il corpo nell'aria *deflogisticato*, come egli chiamò l'ossigeno, bruciano meglio che nell'aria ordinaria, il secondo faceva della cosa uno studio più accurato e nel suo *Trattato sull'aria e sul fuoco*, pubblicato nel 1777 a Lipsia, mostrava che nell'aria si sono due principi diversi, l'aria *del fuoco* e l'aria *corrotta* studiava le funzioni dell'aria del fuoco nella combustione e stabiliva che ogni combustione produceva tre fenomeni costanti:

1° Diminuzione del volume dell'aria in cui si opera.

2° Sviluppamento di flogisto.

3° Produzione di calore.

Scheele spiegò la diminuzione dell'aria, ammettendo che nella combustione l'aria si combinava al flogisto, e che il risultato di questa combinazione era il calore, il quale mentre alla aveva il vuoto e si spandeva nei corpi circostanti. Per Scheele la combustione risulta dalla riunione del flogisto con un altro corpo, nell'atto della combustione il flogisto si combinava con l'aria del fuoco per formare calore, il quale si combinava in parte col corpo che bruciava, ed essendo l'ossigeno pesante, ne veniva quindi l'aumento di peso nella combustione. Questa teoria in anche simmetrica di Bergmann, come è facile vedere non differisce sostanzialmente da quella di Stahl, per questi infatti la combustione era un processo analitico, una separazione del flogisto dal corpo che bruciava, mentre per Scheele è una doppia sintesi, cioè da una parte combinazione del flogisto, separato dal combustibile con l'ossigeno (aria del fuoco), e dall'altra combinazione del calore, risultante dall'unione dell'ossigeno col flogisto, con la parte non combustibile del corpo che brucia.

Le cose erano a tal punto quando Lavoisier co-

cinciò a trattare l'argomento della combustione, e con quella sagacità che a lui era propria, facendo tesoro delle esperienze dei suoi predecessori e modificandone alcune in modo da presentarle sotto l'aspetto più semplice, formulava la teoria della combustione. La prima memoria di Lavoisier sull'argomento della combustione fu depositata all'Accademia delle scienze di Parigi nel 1772, cioè prima della scoperta dell'ossigeno, l'autore, fra le altre cose, vi dimostra che il zolfo e il fosforo bruciando aumentano di peso e che quest'aumento è dovuto all'assorbimento d'una certa quantità d'aria.

Nel 1774 Lavoisier leggeva all'Accademia un altra memoria più estesa *Sulla calcinazione dello stagno*. Era già stato osservato da Black e da Bevis che in questa operazione vi è diminuzione di aria, ma non era stata tratta nessuna sicura conseguenza. Lavoisier però calcinava lo stagno in una storta ermeticamente chiusa, e dimostrava che il peso totale non varia, e che l'aumento di peso dello stagno rappresenta precisamente il peso dell'aria che rientra nel vaso quando si apre dopo il raffreddamento, e così veniva a dimostrare falsa l'interpretazione di Scheele, secondo la quale il gas sparito in combinazione all'ossigeno si dovea sotto forma di calore nei corpi circostanti, e dimostrava pure che l'aria sparita viene assorbita dal metallo.

In questa memoria venne fatta la scoperta dell'ossigeno, e Lavoisier, confermando il fatto che l'aria è costituita di due gas diversi, stabiliva che nella calcinazione dei metalli e nella combustione è assorbita solamente *l'aria vitale o aria assolutamente pura*, alla quale nel 1779 solamente diede il nome di ossigeno.

Dopo che Lavoisier venne stabilendo in diverse memorie che la combustione non era altro che l'unione dell'ossigeno col combustibile, e che l'ossigeno è indispensabile ad ogni combustione, nel 1777 pubblicava una teoria completa della combustione, che si riassume così:

1° In ogni combustione si sviluppa calore e luce.

2° I corpi bruciano solamente nell'aria assolutamente pura (ossigeno).

3° Quest'aria nella combustione è consumata, e l'aumento di peso del combustibile è uguale alla perdita di peso dell'aria.

4° I corpi combustibili ordinariamente, per la loro combinazione con l'aria assolutamente pura, sono trasformati in acidi, i metalli in terre.

Per Lavoisier tutti i gas erano formati da una materia combustibile unita ad un fluido igneo (*materia del fuoco*, calorico) il quale non ha peso, perchè facendo bruciare il fosforo in un vaso chiuso si sviluppa calore senza perdita di peso. Ad una certa temperatura un corpo combustibile brucia combinandosi con una certa quantità di ossigeno, e la materia del fuoco che quello conteneva resta libera, onde tutto il fuoco prodotto nella combustione, e la maggior parte, provano dal gas ossigeno.

Come si vede chiaramente, Lavoisier spiegava il calore prodotto nella combustione ammettendo che l'ossigeno fosse formato dal principio *acidificante* e dalla *materia del fuoco*. Scheele ammettendo che l'ossigeno fosse formato dall'unione dell'aria *del fuoco* (ossigeno) col flogisto, e Stahl sostenendo che il calore era una manifestazione dello stesso flogisto.

Per poter meglio comprendere la idea di Lavoisier sulla combustione e sulla funzione dell'ossigeno in questo fenomeno, giova il seguente brano: « La combustione non è altro che la decomposizione del gas ossigeno operata da un corpo combustibile, l'ossigeno che forma la base di questo gas è assorbito, il calore e la luce diventano liberi e si sviluppano ». (Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie*, tomo II, pag. 156).

Per spiegare lo sviluppo di calore nella combustione, Lavoisier, confermandosi al suo modo di considerare i gas come contenenti la materia del fuoco, dice (*Œuvres*, II, p. 647): « Quando brucia un corpo solido (fosforo) in un gas e il prodotto della combustione è solido, lo sviluppo di calore si spiega colla condensazione che ha subito il gas per diventare solido ». Nel caso poi in cui il prodotto è gazoso, cerca di trovare la causa del calore diventato libero nella variazione dei calori specifici.

Come vedremo in seguito, il calore che si sviluppa nella combustione è oggi attribuito a tutt'altra causa, sebbene sempre vi si debba tener conto nei calcoli dei fenomeni calorifici che accompagnano la combustione, delle variazioni dei calori specifici, e del diverso stato fisico del corpo che brucia e dei prodotti della combustione.

Dopo Lavoisier, si continuò per un certo tempo ad attribuire al solo ossigeno la proprietà di mantenere la combustione dei corpi, e a definire la combustione come una combinazione coll'ossigeno, accompagnata da sviluppo di luce e di calore, ma colle allargate delle conoscenze chimiche furono osservate delle vere combustioni senza l'intervento dell'ossigeno. Così fu scoperto che il zolfo, il fosforo, il carbone e molti altri corpi combustibili possono bruciare nel protossido di azoto, che l'arsenico e l'antimonio bruciano nel cloro, che la tornitura di rame brucia nel vapore di zolfo, ecc. Questi ed altri fatti condussero i chimici ad attribuire alla parola combustione un significato più ampio, ed oggi per combustione si intende qualunque fenomeno chimico accompagnato da sviluppo di calore e di luce.

Anche la distinzione dei corpi in combustibili e comburenti è stata abbandonata, giacchè nel processo della combustione, un corpo lo dà combu-

stabile e l'altra serve a rovesciare la combustione, ciò non dipende che dalle condizioni peculiari in cui si esperienza è fatta, e dello stesso modo che si può bruciare l'idrogeno nell'aria o nell'ossigeno, si può far bruciare l'aria o l'ossigeno in un atmosfera d'idrogeno. Ecco come Berzelius (*Traité de Chimie*, Parigi 1845, t. 1, p. 150) descrive questa esperienza. « Si riempie d'idrogeno un pallone ad ampio volumione, si ritira dal bagno con l'apertura rivolta al basso, e si infiamma il gas, il quale continua allora a bruciare, formando una specie di dardo infiammato. Essendo il tutto così disposto, si introduce nel pallone un tubo di vetro, da cui si fa uscire aria ed ossigeno, per mezzo d'una debole pressione, questo tubo deve essere munito, ad un certo punto, di un turacciolo, col quale si possa chiudere l'orifizio del pallone senza strofinamento. Il gas ossigeno o l'aria prendono allora fuoco pel contatto colla fiamma che si trova all'imboccatura del pallone capovolto, e quando si inalza il tubo nel pallone, il gas continua a bruciare completamente, come l'idrogeno brucia nell'aria o nell'ossigeno ».

Simili esperienze possono farsi con diversi altri corpi, così, a cagion d'esempio, la benzina è un corpo infiammabile che brucia nell'aria con fiamma fuligginosa, ed il signor Thomson ha mostrato che, inversamente, l'ossigeno brucia nei vapori di benzina anche con fiamma fuligginosa.

Per mostrare in un corso pubblico, in modo chiaro ed elegante, la combustione ricaprica degli elementi dell'acqua, il signor Gerno Thomsen di Copenhagen opera come segue. Avvolgendo del filo di platino sottilissimo, si formano due tubicini lunghi un centimetro e del diametro di un millimetro, questi due tubi si saldano a due tubi di vetro e formano le aperture per la combustione dei due gas ossigeno e idrogeno. I due tubi di vetro si introducono in un turacciolo di gomma elastica a due fori, distanti fra loro da un centimetro ad un centimetro e mezzo, uno di essi si congiunge ad un gasometro contenente ossigeno, l'altro ad un gasometro contenente idrogeno, e quando i condotti che portano i due gas sono aperti, si dà fuoco all'idrogeno. Allora si introduce il turacciolo di gomma elastica in un tubo di vetro largo da 10 a 15 centimetri e molto ristretto superiormente. L'intero apparecchio assumerà la forma rappresentata nella figura 147. L'idrogeno brucia nell'ossigeno, ed i piccoli tubi di platino impedisco che le aperture di combustione si fondano a causa del gran calore della fiamma. Se ora si va chiudendo lentamente il condotto che porta l'ossigeno, arriva un punto in cui la quantità di ossigeno che giunge è insufficiente alla combustione dell'idrogeno, e la fiamma passa nel tubo adduttore dell'ossigeno, ed allora è questo gas che brucia nell'idrogeno. Se si apre nuovamente il condottore dell'ossigeno, la fiamma passa al tubo dell'idrogeno, e brucia di bel nuovo l'idrogeno nell'ossigeno, e così di seguito (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, III, p. 930, dicembre 1870).

In questi ultimi tempi sono state anche pubblicate delle esperienze per mostrare l'aumento di peso durante la combustione, in riguardo all'importanza del fatto che tendono a chiarire, crediamo utile di accennarne qualcuna delle principali.

Figura 147

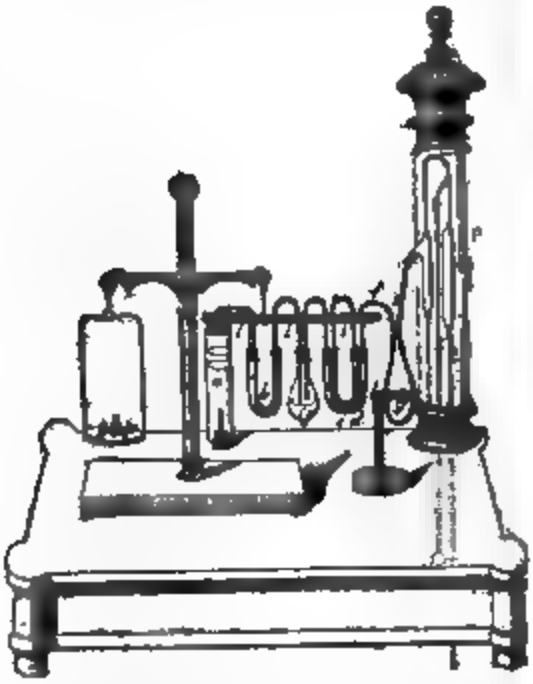
Il prof. A. W. Hoffmann (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, II, p. 237, 1869) si fonda sul fatto osservato da G. Magnus, che le barbe che si producono in una calamita a ferro di cavallo, quando si immerge nella limatura di ferro, si possono facilmente infiammare e continuano a bruciare vivamente nell'aria. Egli opera così, attacca una piccola calamita a ferro di cavallo ad una bilancia, sensibile ai centigrammi, in modo che i poli si trovino al di sopra del piattello, poi fa attirare dalla calamita la limatura di ferro e stabilisce l'equilibrio della bilancia. Infiammando allora la limatura di ferro per mezzo di una lampada a gas, si osserva che la bilancia trabocca subito dal lato della calamita. L'esperienza riesce benissimo con una calamita di media grandezza, quale di cui si professore Hoffmann la sua è alta 0m,15, larga al polo 0m,06 e grossa 0m,003, il suo peso senza l'ancora è di grammi 210, ed attira grammi 12,5 di ferro, questa quantità di ferro, per la combustione, aumenta circa di un grammo, mentrecchè, se tutti i gr. 12,5 di ferro si trasformassero in protossido, l'aumento dovrebbe essere di gr. 4,7. Nella esperienza precedente di Hoffmann si ha il caso particolare di un corpo solido che produce, per la combustione, un altro corpo solido. Ecco ora un apparecchio, descritto dal prof. H. Kolbe (*Berichte* ecc., II, 630), per mostrare l'aumento di peso quando brucia una candela di cera (fig. 148).

Il vaso a in cui la candela brucia è un cilindro di vetro di una lampada ordinaria di Argand, il pezzo della candela, lungo 7 centimetri, è attaccato ad un turacciolo con diversi fori, che può facilmente introdursi nel cilindro dalla parte inferiore.

All'apertura superiore del cilindro è attaccato, per mezzo di un turacciolo di gomma, un tubo di vetro, che dall'altra parte è congiunto col tubo b. Sotto il turacciolo di gomma si trovano due lamine di platino per togliere il turacciolo dall'azione diretta del calore della fiamma.

Il tubo *b* è vuoto, e serve a raccogliere l'acqua formata, dopo esso viene un pallonino *c* con acqua di calce. L'anidride carbonica formatasi e che non viene più assorbita, e l'eccesso di aria attraversano i due tubi *d e*, fra loro congiunti, ripieni di calce sodata; l'estremità dell'ultimo di questi tubi comunica con una macchina pneumatica di Bunsen, attaccata all'asse di legno P. Il tubo di gomma in *g* è trattenuto da un sostegno per mezzo di un tubo di vetro, in modo che la sola porzione fra *f* e *g* pesi sulla bilancia. L'apparecchio così riunito, e le cui parti sono attaccate ad una bacchetta di vetro massiccio *st*, è sospeso, come mostra la figura, ad una bilancia sensibile ai decigrammi. Stabilito l'equilibrio, si fa agire la macchina pneumatica di Bunsen e si accende la candela. Allora si depositeranno subito

Figura 148.



delle goccie di acqua in *b*, l'acqua di calce del pallone *c* diverrà lattea, e la bilancia s'inclinerà mano mano. Dopo un quarto d'ora, ordinariamente, l'apparecchio arriva a toccare il sostegno della bilancia.

3° In generale, perchè un corpo cominci a bruciare nell'aria o in un altro mezzo qualunque, è necessario ch'esso sia portato ad una certa temperatura per un dato stato di pressione del mezzo, e questa temperatura dicesi temperatura d'infiammazione, essa non solo dipende dalla natura chimica dei corpi che danno luogo alla combustione, ma varia ancora per diverse altre cause di natura fisica ed anche meccanica. Senza dilungarci troppo su questo punto, faremo osservare che il magnesio, quando è riscaldato, brucia all'aria se è tirato in fili, mentre si spegne se è in grossi pezzi; che l'antracite non continua a bruciare in pezzi isolati, che si può spegnere una fiamma circondandola di un anello metallico, che il miscuglio di cloro e d'idrogeno, il quale nelle condizioni ordinarie ha bisogno di una temperatura piuttosto elevata per infiammarsi, s'infiamma subito per l'azione di un raggio solare diretto, ecc.

La presenza di quei corpi che esercitano un'azione *catalitica*, secondo l'espressione di Berzelius, ha una grande influenza sulla temperatura d'infiammazione. Così l'idrogeno e l'ossigeno alla temperatura ordinaria possono infiammarsi pel contatto colla spugna di platino. Però questo fenomeno si spiega facilmente, senza bisogno di ammettere la forza catalitica, quando si osserva che il platino, come molti altri corpi, ha la proprietà di occludere i gas, come dice Graham, e questa occlusione ha un doppio effetto: prima di tutto, per la condensazione del gas si rende libero del calore e si ha un innalzamento notevole di temperatura, in secondo luogo, le molecole gasose, se pur non diventano liquide, condensate dentro il platino si trovano più vicine e quindi come se fossero sotto una pressione maggiore, e, come vedremo, lo aumento di pressione rende la combustione più agevole, e queste due cause, che rientrano nelle leggi ordinarie dell'affinità chimica, sono quelle che producono l'infiammazione. Questo argomento sarà meglio sviluppato all'articolo FORZA CATALITICA.

Abbiamo più volte accennato che la pressione esercita una notevole influenza sulla temperatura di combustione. Esamineremo ora questo argomento, cominciando dalla combustione dei miscugli gasosi. I primi fisici che fecero esperienze nel vuoto videro che la fiamma cessa ad un certo grado di rarefazione. Grotthus assicura che un miscuglio di gas della pila non s'infiamma più per l'azione della scintilla elettrica quando il suo volume è rarefatto sedici volte, per un miscuglio di idrogeno e cloro basta dilatarlo in modo da ridurlo ad un volume sei volte maggiore.

Davy (*Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, p. 260 e 337) riprese questo argomento ed esaminò l'effetto della rarefazione sulla temperatura di combustione dei miscugli detonanti, nei tre casi in cui questa rarefazione era prodotta sia dalla diminuita pressione, sia dal riscaldamento, sia dalla presenza di altri gas inerti. In quanto alla rarefazione del miscuglio detonante prodotto diminuendo la pressione, Davy trovò, in generale, ch'essa impedisce la combustione ad un certo limite. Però, contrariamente a quel che aveva asserito Grotthus, s'accorse che quando la rarefazione è prodotta dal calore la

combustione è agevolata. Grotthus credeva che l'effetto della rarefazione è lo stesso, sia venga essa prodotta dal calore, sia sopprimendo la pressione atmosferica. Infine, per il caso in cui la rarefazione è prodotta dalla diluizione con un altro gas, Davy aveva già osservato che il gas delle miniere non detona più con l'ossigeno quando è mischiato con molta ammoniaca o anidride carbonica. Fu fatta una serie di esperienze relative alla combustibilità, per mezzo della scintilla ottenuta con una forte bottiglia di Leida, di un miscuglio di due volumi d'idrogeno e un volume di ossigeno, e si trovò che tale miscuglio è ancora infiammabile quando è mischiato con

6	vol.	d'idrogeno
7	»	di ossigeno
10	»	di ossido nitroso
$^3/_4$	»	di idrogeno carbonato
$^1/_2$	»	di gas oleofaciente
1 $^1/_2$	»	di idrogeno solforato
1 $^1/_2$	»	di gas acido cloridrico
$^3/_4$	»	di gas acido fluorico,

mentre che lo stesso miscuglio cessa di essere infiammabile con

8	vol.	d'idrogeno
9	»	di ossigeno
14	»	di ossido nitroso
1	»	d'idrogeno carbonato
$^1/_2$	vol.	di gas oleofaciente
2	»	d'idrogeno solforato
2	»	di acido cloridrico
$^3/_4$	»	di fluoruro di silicio.

Già da questi risultati si può dedurre che la presenza dei gas estranei non solo ha un'influenza perché diminuisce la pressione del miscuglio detonante, ma ancora ha un'azione dipendente dalla natura del gas che s'introduce. Questo argomento ha dato luogo ad una serie di esperienze per parte di Bunsen, delle quali noi daremo qui i risultamenti principali (vedi *Méthodes gazométriques par R. Bunsen*. Parigi 1858)

Abbiamo visto che quando si mischia un gas combustibile con un eccesso di un gas non combustibile, si arriva ad un limite pel quale l'infiammazione cessa di esistere. Un simile gas ridiventa combustibile quando s'impedisce la sua libera dilatazione durante l'infiammazione, o quando lo si porta ad una temperatura più elevata. Il grado di diluizione che determina questo limite della combustibilità completa dipende essenzialmente dalla natura chimica del gas inerte che si aggiunge. Le seguenti esperienze di Bunsen servono a far vedere l'influenza che esercita la presenza dell'ossigeno, dell'idrogeno o dell'acido carbonico sul limite d'infiammabilità del miscuglio esplosivo d'ossigeno e d'idrogeno.

Osservazioni	Volume	Pressione	Temperatura	Volume ad 1 millim. di pressione
Miscuglio non infiammabile				
Volume di ossigeno iniziale	194,0	0,7111	6,0	137,81
Dopo l'addizione dell'idrogeno	202,9	0,7209	5,7	146,15
Dopo il passaggio della scintilla elettrica	203,5	0,7173	5,7	145,97
Miscuglio infiammabile				
Volume di ossigeno iniziale	191,0	0,7086	5,8	135,34
Dopo l'addizione dell'idrogeno	201,7	0,7172	5,8	144,66
Dopo il passaggio della scintilla elettrica	192,8	0,7000	5,8	134,96
Miscuglio non infiammabile.				
Volume d'idrogeno iniziale	189,2	0,7070	6,0	133,76
Dopo l'addizione dell'ossigeno	200,0	0,7173	6,0	143,46
Miscuglio infiammabile.				
Volume d'idrogeno iniziale	188,2	0,7031	7,0	132,32
Dopo l'addizione dell'ossigeno	200,4	0,7164	7,6	143,26
Miscuglio non infiammabile.				
Volume iniziale di acido carbonico	122,4	0,6780	5,7	81,29
Dopo l'addizione del gas della pila	156,9	0,7128	6,4	109,39
Miscuglio infiammabile				
Volume iniziale di acido carbonico	122,4	0,6780	5,7	81,29
Dopo l'addizione del gas della pila	156,1	0,7191	5,3	110,12
Dopo l'esplosione	123,9	0,6807	5,3	82,73

Dalle quali esperienze risulta

1° Che un volume del gas della pila con

2,82 vol. di CO^2 è ancora infiammabile
3,37 » H » »
9,35 » O » »

2° Che esso non è più infiammabile con

2,89 vol. di CO^2
3,93 » H
10,68 » O.

Con questi risultati Bunsen calcola la temperatura d'*infiammazione* dei diversi miscugli gasosi esaminati, operando nel modo che segue.

Per mezzo di calcoli appropriati può determinarsi in modo approssimativo la temperatura di *combustione* di un miscuglio gasoso qualunque, e si trova per un miscuglio infiammabile che contiene 1 vol di gas della pila e 2,82 di acido carbonico il numero 1808°,8, questa temperatura è invece 1772°,4 per il miscuglio di 1 vol. di gas della pila con 2,89 volumi di acido carbonico.

Per comprendere in qual maniera si effettua la combustione, supponiamo una colonna del primo dei miscugli gasosi ora cennati, divisa in un certo numero di strati eguali a, a_1, a_2 (fig 149) di grossezza infinitamente piccola, e facendo allora astrazione di tutte le altre relazioni fisiche, possiamo ammettere che portando il primo strato a, per mezzo di una causa esterna qualunque, alla temperatura d'infiammazione x, esso entra in combustione, mentre la sua temperatura per effetto del calore sviluppato si inalza da x a $x+1808°,8$. Questa temperatura si comunica allo strato successivo a_1, e quando l'equilibrio sarà stabilito, ciascuno dei due strati si trova alla temperatura $\frac{x+1808°,8}{2}$, ma in verità essa subisce una diminuzione per effetto della irradiazione, della conducibilità e della variazione dei calorici specifici; e rappresentando questa diminuzione con $\frac{1}{n}$ avremo che la temperatura degli strati a, a_1 sarà:

$$\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{x+1808°,8}{2}\right),$$

la quale temperatura essendo sufficiente, come si è visto, ad infiammare lo strato a_1 deve essere superiore o almeno eguale di x. Dello stesso modo avremo nel caso del miscuglio di 1 vol. di gas della pila con 7,89 vol. d'anidride carbonica, che la temperatura dello strato a_1 è rappresentata da

$$\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{x+1772°,4}{2}\right),$$

e non essendo questo miscuglio più infiammabile, tale espressione deve essere minore di x. Intanto la differenza fra queste due temperature è

$$\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{x+1808°,8}{2}\right)-\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{x+1772°,4}{2}\right)=\left(1-\frac{1}{n}\right)18°,2,$$

ed è evidente che aggiungendo questa differenza alla più piccola di esse deve aversi una temperatura eguale o maggiore di x e quindi per un aumento di temperatura $=\left(1-\frac{1}{n}\right)18°,2$ il miscuglio da incombustibile diviene combustibile. Ma siccome questa differenza di temperatura inferiore a 18°,2 può considerarsi come infinitamente piccola rispetto alla temperatura d'infiammazione x, la quale supera 1000°, si può ammettere senza errore sensibile che il limite d'infiammabilità o, ciò che è lo stesso nel nostro caso, la temperatura d'infiammazione corrisponde a

$$x=\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{x+1772°,4}{2}\right)+\frac{\left(1-\frac{1}{n}\right)18°,2}{2}$$
$$=\left(1-\frac{1}{n}\right)\left(\frac{x+1772°,4+18,2}{2}\right)=\left(1-\frac{1}{n}\right)1790°,6.$$

Operando nello stesso modo si trova per temperatura d'infiammazione dei miscugli precedenti.

1 Pel gas della pila coll'idrogeno . . . . . $\left(1-\frac{1}{n_0}\right)2116°,8=x_0$

2 » coll'acido carbonico. . . . . $\left(1-\frac{1}{n_1}\right)1760°,6=x_1$

3 » coll'ossigeno. . . . . $\left(1-\frac{1}{n_2}\right)857°,3=x_2$.

La differenza fra questi numeri può attribuirsi a tre cause differenti: o la temperatura d'infiammazione x è una quantità invariabile, ed allora il coefficiente del calore perduto varia colla natura del gas

aggiunto in eccesso, e il coefficiente $\frac{1}{n}$ è costante, ed è la temperatura d'infiammazione che varia per la presenza del gas inerte, o infine agiscano le due cause simultaneamente. Nel primo caso, essa se la temperatura d'infiammazione è costante, avendosi $x_0 = x_1 = x_2$ deve essere

$$\left(1-\frac{1}{n_0}\right) > \left(1-\frac{1}{n_1}\right) > \left(1-\frac{1}{n_2}\right)$$

ossia

$$\frac{1}{n_0} < \frac{1}{n_1} < \frac{1}{n_2},$$

cioè la frazione $\frac{1}{n}$, che rappresenta l'abbassamento di temperatura dovuto alla irradiazione, conducibilità, ecc., deve essere più piccola pel miscuglio contenente ossigeno che per quello contenente anidride carbonica, e più piccola per quest'ultimo che per quello contenente idrogeno. Ma Bunsen si assicurò anche con esperienze dirette che ciò non ha luogo, e quindi l'ipotesi che ammette x come invariabile è falsa, e si può ammettere con certezza *che la temperatura d'infiammazione di un miscuglio gassoso varia colla natura chimica dei gas in presenza, sia che essi prendano, o no, parte alla reazione.*

Figura 149.

In quanto all'influenza che esercita la pressione sui fenomeni generali della combustione, essa è stata principalmente studiata in questi ultimi anni da Frankland. Dai lavori precedenti di Davy, di Trieger (*Annales de Chimie et de Phys.*, [3], t. III, p. 231) e Mitchell (*Proceedings of the Royal Society*, t. VII, p. 716) sembrava potersi dedurre come risultato generale che il processo della combustione s'indebolisca nell'aria rarefatta e si accelera nell'aria condensata.

Frankland, dopo avere mostrato (*Annales de Chimie et de Physique* [3], LVII, 363) che una candela brucia sensibilmente nello stesso tempo a Chamounix e sul Monte Bianco, pubblicava nel 1861 una memoria (*Proceedings of the Royal Society*, t. XI, p. 137 e 366) dove si trovano descritte delle esperienze relative alla combustione delle candele e dei gas in atmosfere rarefatte artificialmente. I risultamenti principali sono che la pressione del mezzo ambiente non esercita un'influenza sensibile sulla rapidità di combustione dei corpi gassosi la cui combustione consiste nella combinazione dei loro elementi con quelli del mezzo. Mentre però per quei corpi i quali contengono nella loro composizione una quantità di ossigeno sufficiente perchè possano bruciare senza bisogno dell'intervento dell'atmosfera, la combustione è accelerata crescendo la pressione, ed in generale la diminuzione di pressione di un pollice inglese (25mm,4) prolunga di $^1/_{10}$ circa il tempo che esige la deflagrazione di una miccia.

Parlando dell'influenza che la pressione esercita sulla temperatura di combustione, non possiamo fare a meno di attirare l'attenzione dei lettori sul seguente fatto d'altronde notissimo. Tutti sanno che nell'aria atmosferica, quando la temperatura non è inferiore a 8 o 10°, il fosforo brucia lentamente, spandendo vapori bianchi e mostrandosi luminoso nell'oscurità, mentre che nell'ossigeno puro o anche in un miscuglio di 2 vol. di ossigeno ed 1 d. azoto, restando la stessa temperatura e pressione, questa combustione lenta non ha più luogo. Però questo fenomeno pretende che alla diluzione dell'ossigeno deve attribuirsi all'ozono, il quale non prende origine che in determinate condizioni. Anche alla stessa causa sembra doversi attribuire l'importantissima fatto scoperto da Boussingault (*Comptes rendus*, t. LVIII, p. 777) della disparizione dei gas combustibili, mischiati all'ossigeno, durante la lenta ossidazione del fosforo. Boussingault osservò, che se in un miscuglio di ossido di carbonio con azoto s'introduce un bastoncello di fosforo, e poi dell'ossigeno in proporzione che il fosforo possa bruciarvi insieme all'ossigeno sparisce il gas combustibile, egli fece molte esperienze delle quali risulta che mischiando dell'ossido di carbonio con aria ed introducendo poi del fosforo insieme ad ossigeno è costantemente trasformata una porzione di ossido di carbonio, avviene lo stesso quando si opera con un miscuglio di ossigeno solo e di ossido di carbonio. Da un miscuglio di ossigeno e idrogeno nella proporzione per formare acqua il fosforo assorbe solamente l'ossigeno, però se l'ossigeno è in eccesso sparisce anche una parte dell'idrogeno. Infine, operando con un miscuglio di anidride carbonica, di ossido di carbonio e di ossigeno, durante la lenta ossidazione del fosforo la quantità di ossido di carbonio è diminuita (1).

Infine dobbiamo anche accennare che l'idrogeno fosforato presenta una singolare anomalia: mischiato

(1) Un fatto dello stesso genere è quello osservato molto tempo addietro da Teodoro di Saussure. Si sa che il legnoso, la seta, i semi, impregnati di acqua, assorbono in certe condizioni dell'ossigeno, sostituendolo con un volume eguale di acido carbonico. Introducendo queste materie in un miscuglio di ossigeno e d'idrogeno, spariscono contemporaneamente ossigeno e idrogeno, che si uniscono per formare acqua (*Bibliothèque universelle de Genève*, febbraio 1838, p. 380). (E. Paternò).

coll'ossigeno alla pressione ordinaria, esplode a 116°,7, ma la temperatura d'infiammazione cresce colla pressione, ed è superiore a 118° quando il miscuglio è ridotto al quindicesimo, mentre che sotto una pressione di otto decimi dell'atmosferica la temperatura d'infiammazione si abbassa a 20°.

3° Ogni azione chimica è accompagnata da un fenomeno calorifico. Si chiama *calore di combustione* la quantità di calore che diviene libera nella combinazione di due o più corpi, anche nel caso ch'essa non sia accompagnata da notevole innalzamento di temperatura o da luce. La quantità di calore che si sviluppa in una combustione è indipendente dalla durata del processo, e dipende esclusivamente dalla natura chimica e dalla massa dei corpi che entrano in combinazione.

I primi che fecero delle esperienze sulla determinazione della quantità di calore sviluppato nella combustione furono Lavoisier e Laplace (*Mémoires de l'Académie des sciences*, 1780, pag. 355, e Lavoisier *Traité élémentaire de Chimie*, tom. I pag. 103). Queste esperienze fu anche trattata da Dalton, da Rumford, da Despretz, Delong, Andrews e principalmente da Favre e Silbermann, i quali pubblicarono relativamente a ciò un lavoro veramente classico.

La quantità di calore sviluppata nella combustione dei corpi non dipende solo dalla loro composizione, ma varia anche colla costituzione, come può dedursi lucidamente dalle osservazioni di Favre e Silbermann, che non solo i composti isomeri, ma anche le diverse modificazioni polimere dello stesso elemento hanno diverso calore di combustione. Ciò si rende evidente esaminando la seguente tavola delle quantità di calore, espresse in calorie, sviluppate per la combustione di 1 grammo di sostanza:

Acido acetico $CH^3COOH = C^4H^4O^4$	3505
Formiato di metile $HCOOCH^3 = C^2H^4O^2$	4191
Acido butirrico $C^4H^8O^2$	5647
Acetato di etile $CH^3CO.OC^2H^5 = C^4H^8O^2$	6293
Fosforo ordinario	5953
Fosforo rosso	5970
Carbone di legno	8080
Carbone di storta	8047
Grafite	7797
Diamante	7770

Però fino a quest'ora non si è potuto stabilire nessuna legge semplice che leghi la composizione e la costituzione di un corpo col suo calore di combustione.

Il signor L. Hermann in questi ultimi tempi ha cercato di applicare le equazioni sul calore di combustione per risolvere due problemi importantissimi della chimica del carbonio, cioè per determinare il peso molecolare di questo elemento, ed a cercare un criterio per poter giudicare (sempre nel caso delle attuali ipotesi) se nei composti policarbonici non mutati gli atomi di carbonio sono fra loro congiunti per più valenze, o se, al contrario, conservano questa valenza libera. Hermann calcolando sui calori di combustione trovati da Favre e Silbermann per i sei omologhi dell'etilene, ha dedotto che essi a contengono due valenze libere, e pure, se il congiungimento ha luogo per due valenze, la quantità di calore che si sviluppa nell'atto di questo processo è uguale a quella che si sarebbe sviluppata se il congiungimento fosse avvenuto per una sola valenza. Noi non esporremo qui i ragionamenti che condussero il signor Hermann a stabilire questi singolari calcoli, i quali però non le hanno condotto a nessun risultato pratico, ma non vogliamo trascurare di accennare che il signor Thomsen ha fatto del lavoro di Hermann una critica (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. II, p. 482) che dal prof. A. Bayer fu giudicata molto più acerba che giusta (idem, t. II, p. 576).

L'argomento dei calori di combustione si trova ampiamente trattato all'articolo Calore, e perciò ci limiteremo qui a dire solamente alcune parole sulla causa a cui è attribuita l'origine di questo calore. In quel che precede si è visto che questo sviluppo di calore era attribuito da Stahl allo svolgimento del flogisto, da Scheele alla combinazione del flogisto coll'aria, da Lavoisier al calore (latente) contenuto da tutte le sostanze gassose. Berzelius attribuiva il calore sviluppato nelle chimiche combinazioni alla neutralizzazione dei fluidi elettrici degli atomi. Ecco come si esprime Berzelius medesimo su questo argomento (*Traité de Chimie*, vol. I, p. 107): « La luce d'una lampada accesa. Il calore del carbone in combustione sono il risultato della combinazione chimica che gli elementi della materia combustibile formano coll'ossigeno dell'aria. Durante molto tempo si era cercato di spiegare questi fenomeni colla differenza dei calori specifici e col calorico latente divenuto libero; ma come si non venne meglio conosciuto le quantità di calore che possono così divenire libere, si è rimasti convinti che il calore sviluppato durante la combinazione chimica era molto più forte e non poteva per conseguenza derivare dalla sorgente indicata. Dopo che abbiamo visto la potente influenza che esercita l'elettricità nella combinazione chimica, non possiamo ammettere come probabile che il sviluppo di calore che l'accompagna, ha la stessa origine di quello sviluppato durante il passaggio della corrente elettrica a traverso un conduttore imperfetto. . . L'elettricità di cui si tratta non potrebbe essere quella dei poli opposti a riunirsi, perchè allora verrebbe soppressa la causa della combustione perpetua. Non ignoriamo se questa elettricità può essere quella dei poli libera. ... La temperatura effettuata

nella combinazione chimica corrisponde al grado della tendenza di combinazione dei corpi che si uniscono, cioè al grado della loro opposizione polare ». Oggigiorno si attribuisce il calore sviluppato nella combustione al lavoro delle affinità chimiche dei corpi che si combinano.

4° Il *calore di combustione* non deve confondersi colla *temperatura di combustione*, ossia colla temperatura che assume il miscuglio incandescente. Quando due corpi bruciano scambievolmente vi è sviluppo di calore: questo calore in parte serve a scaldare i prodotti della combustione, in parte si spande nell'ambiente per irradiazione e per conducibilità. Si chiama temperatura di combustione la temperatura che assumono i prodotti che si formano; come è facile comprendere, essa dipende dalla quantità di calore sviluppato nella combustione, e dal calorico specifico dei corpi che si producono, e perciò è agevole calcolarla avendo questi dati. Però, come vedremo, vi sono molte cause, oltre alla irradiazione e conducibilità, che tendono ad abbassare la temperatura di combustione, fra le quali è da considerare principalmente la stabilità dei corpi che si formano, poichè quando si producono dei corpi poco stabili una parte del calore sviluppato è usata alla loro scomposizione. In generale possiamo dire che per lo stesso calore di combustione si avrà una temperatura più alta nel caso in cui i prodotti sono più stabili ed hanno un calore specifico ed una conducibilità minore.

Per vedere il modo onde si può calcolare la temperatura di combustione, ci metteremo nelle condizioni più semplici che è possibile. Sceglieremo prima l'esempio della combustione dell'idrogeno nell'ossigeno. Supponiamo che tutto l'idrogeno si combini con l'ossigeno per formare acqua, e supponiamo ancora che tutto il calore sviluppato dalla combustione serva esclusivamente a riscaldare il vapore d'acqua, allora noi, conoscendo che 1 gr. d'idrogeno bruciando con l'ossigeno sviluppa 34,500 calorie, che per passare 1 gr. di acqua da 0 a 100° bisogna 637 calorie, e che il calorico specifico del vapor d'acqua è 0,475, raggiungeremo così.

Bruciando 1 gr. d'idrogeno si producono 9 gr. di acqua, ed il calore sviluppato è 34,500 calorie; quindi un gr. d'acqua sarà riscaldato da $\frac{34,500}{9}$ calorie, di questa quantità di calore 637 calorie servono a ridurre in vapore l'acqua, ed il resto ad innalzare la sua temperatura sino ad x, cioè ad innalzarla di un numero di gradi espresso da $(x-100°)$; e sapendo che per ogni grado abbisognano 0,475 calorie, e supponendo che il calorico specifico sia costante, potremo stabilire la seguente relazione:

$$637+(x-100)0,475=\frac{34,500}{9},$$

la quale, risolta per x, ci dà per la temperatura di combustione dell'idrogeno coll'ossigeno 6800°.

Nel caso in cui il prodotto della combustione è anche gassoso, il calcolo è un poco più semplice, giacchè non bisogna tener conto del calore assorbito nel mutamento d'stato. Si voglia calcolare la temperatura di combustione dell'ossido di carbonio, allora sapendo, per le determinazioni di Favre e Silbermann, che il calore di combustione dell'ossido di carbonio è 2400 calorie, che il calore specifico dell'anidride carbonica è 0,2164 (Regnault), e che 14 gr. di CO producono 22 gr. di CO^2, avremo

$$x\times 0,2164=\frac{2400\times 14}{22}$$

da cui $x=7070°$

Consideriamo ora il caso in cui i prodotti della combustione siano complessi, cioè formati di liquidi e gas, sceglieremo come esempio l'acetene.

Sappiamo che 8 gr. d'acetene, bruciando con l'ossigeno, producono 22 gr. di anidride carbonica, e gr. 9 di acqua. Favre e Silbermann hanno trovato per calore di combustione dell'acetene 13,063. Avremo perciò

$$9\times[637+(x-100)0,475]+x\times 0,2164\times 22=13,663\times 8,$$

che dà $x=7851°$

È evidente che se tutti questi composti bruciassero nell'aria, la temperatura di combustione sarebbe inferiore, perchè il calore sviluppato nella combustione sarebbe impiegato non solamente a scaldare i corpi che prendono origine, ma anche a scaldare l'azoto dell'aria che ha fornito l'ossigeno necessario.

Ecco ora un saggio della temperatura di combustione di alcuni corpi, calcolata col metodo sopra esposto.

Idrogeno e cloro	3532°
Ossido di carbonio e ossigeno. . .	7087
Gas delle paludi. . . .	7851°
Idrogeno	6800

Se si vuole calcolare la temperatura di combustione di un miscuglio gassoso si opera nel modo seguente. Siano $g_0, g_1, g_2, \ldots g_n$ i pesi degli elementi del miscuglio prima della combustione, e $w_0, w_1, w_2, \ldots w_n$ i calorici di combustione corrispondenti, allora il calore di combustione del miscuglio che chiameremo W sarà espresso dalla relazione

$$W=\frac{g_0w_0+g_1w_1+\ldots+g_nw_n}{g_0+g_1+\ldots+g_n}=\frac{\Sigma gw}{\Sigma g}.$$

Questo numero, diviso pel calorico specifico dei prodotti della combustione, darà la temperatura cercata, come è facile il comprendere. Per determinare il calorico specifico dei prodotti, basta indicare con p_0, p_1, ... p_n i pesi delle parti costituenti questi prodotti, e con s_0, s_1, ... s_n i calorici specifici relativi, e si avrà pel calorico specifico del tutto

$$s = \frac{p_0 s_0 + p_1 s_1 + \ldots + p_n s_n}{p_0 + p_1 + \ldots + p_n} = \frac{\Sigma p s}{\Sigma p}.$$

Quindi la temperatura di combustione T del miscuglio sarà

$$T = \frac{\Sigma q w}{\Sigma q} \times \frac{\Sigma p}{\Sigma p s}.$$

Ma perchè il peso del miscuglio Σq prima della combustione è eguale a quello dopo la combustione Σp, si avrà finalmente

$$T = \frac{\Sigma q w}{\Sigma p s}$$

Questa formola è generale, però nel caso in cui i prodotti della combustione siano tutti gassosi. Se vi sono dei prodotti liquidi, bisogna mettere in calcolo la quantità di calore che è necessaria a ridurli nello stato gassoso, senza dimenticare che in un miscuglio di più vapori le forze elastiche si sommano. Tutti i calcoli precedenti sono basati sulla supposizione che il calorico specifico dei gas non varii colla temperatura. Clausius ha cercato di guardarsi questa spinosa con considerazioni teoriche, e più recentemente Regnault ha dimostrato che per l'aria il calorico specifico resta infatti costante tra i limiti di — 30 e + 225°. Però, non potendo noi dedurre che ciò sia vero per tutti i gas ed a tutte le temperature, potremo annoverare anche questa fra le molte cause che rendono approssimati i calcoli precedenti.

Inoltre i numeri precedenti esprimono le temperature a condizione che i gas infiammati possano dilatarsi completamente, come avviene pel gas nelle fiamme ordinarie. Se, al contrario, la combustione ha luogo in uno spazio chiuso, così nelle cartucce dove non è la pressione ma il volume del gas che resta costante, la temperatura di combustione è sensibilmente differente. In tal caso nelle formole precedenti bisogna sostituire ai calorici specifici a pressione costante quelli a volume costante. Ecco alcuni risultati ottenuti calcolando di siffatta maniera:

Idrogeno bruciato col cloro .	2050°
Ossido di carbonio con l'ossigeno	3066
Idrogeno . .	10575

Prima di progredire con questo argomento, dobbiamo far osservare che le temperature che abbiamo sopra calcolate sono molto lontane dalle temperature vere e direttamente trovate coll'esperienza, queste ultime sono molto più basse di quelle calcolate. Infatti Deville e Debray trovano per temperatura di combustione dell'idrogeno nell'ossigeno la cifra massima di 2500°, mentre sopra abbiamo calcolato 6800° circa, il metodo impiegato da questi scienziati consiste nel fondere colla fiamma del gas tenente alla più alta temperatura possibile, del platino, e versarlo quindi nell'acqua fredda per vedere la quantità di calore che perdeva. Tale quantità di calore che è la stessa assorbita dal platino durante la sua fusione, è evidente che dipende dal calorico specifico del platino allo stato liquido ed allo stato solido, dalla temperatura e dal calorico latente di fusione del platino. Partendo dal calorico specifico del platino determinato da Regnault, dalla legge di accrescimento di questo calore specifico con la temperatura trovata da Pouillet, dal calorico latente di fusione del platino dedotto dalle esperienze di Wertheim e da una formola empirica data da Person e fondata sulle relazioni che legano il calorico latente dei metalli col loro coefficiente di elasticità e con la densità, ed ammettendo che il calorico specifico del platino sia lo stesso allo stato liquido ed allo stato solido, Deville e Debray trovarono per temperatura di combustione del miscuglio tonante un numero inferiore a 2500°, che assumono come massima (vedi Deville *Leçons sur la dissociation*).

Nel 1867 R. Bunsen pubblicava una importantissima memoria sulla determinazione della temperatura di combustione dell'idrogeno e dell'ossido di carbonio (*Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff*, B. CXXXI S. 161), della quale daremo qui un sunto. Il metodo impiegato da questo eminente scienziato consiste nel fare esplodere il miscuglio gassoso detonante dentro un eudiometro, e determinare la pressione che si manifesta al momento della esplosione; per mezzo di questa pressione e del calorico di combustione si calcola quindi la temperatura di combustione, quando si conosce il calorico specifico dei prodotti della combustione, e si ammette che la combustione sia completa alla temperatura a cui il miscuglio è portato.

Sia h il peso dell'idrogeno contenuto in un miscuglio gassoso, e quello dell'ossigeno che si impiega in eccesso, ed a quello dell'azoto, si rappresenti con w il calorico di combustione dell'idrogeno, e con s_w, s_h, s_o, s_a i calorici specifici dell'acqua, dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'azoto, si avrà per temperatura del miscuglio bruciante, supponendo la combustione completa

$$t_1 = \frac{wh}{\left(\frac{H+O}{N}\right) h s_w + \left(O - \frac{O}{H} h\right) s_o + a s_a} \quad (1).$$

Nel caso in cui la combustione alla temperatura

t_1 non potrebbe essere completa, e brucierebbe solo una parte hx dell'idrogeno, si avrebbe:

$$t_1 = \frac{wxh}{\frac{H+O}{H}hx\sigma_w + \left(O - \frac{O}{H}hx\right)\sigma_o + (1-x)h\sigma_h + n\sigma_n}$$

da cui si ricava

$$x = \frac{t_1(o\sigma_o + h\sigma_h + n\sigma_n)}{wh - t_1 h\left(\frac{H}{H+O}\sigma_w - \frac{O}{H}\sigma_o - \sigma_h\right)} \quad (2).$$

Supponendo ora che la combustione si faccia in vasi chiusi e chiamando P e P_1 le pressioni, S e S_1 le densità prima e dopo la combustione, α il coefficiente di dilatazione dei gas, e t e t_1 le temperature, si avrà, per le leggi di Mariotte e Gay-Lussac

$$(1 + \alpha t)P_1S_1 = (1 + \alpha t_1)PS \quad (3).$$

Ma chiamando G il peso del miscuglio gazoso ed s_w, s_h, s_o, s_n le densità del vapor d'acqua, dell'idrogeno, dell'ossigeno e de l'azoto, si ha:

$$S = \frac{G}{\frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n}} \quad (4)$$

ed

$$S_1 = \frac{G}{\frac{H+O}{H}\frac{hx}{s_w} + \left(O - \frac{O}{H}hx\right)\frac{t}{s_o} + (1-x)\frac{h}{s_h} + \frac{n}{s_n}} \quad (5).$$

Sostituendo nella (5) il valore di x dato dalla (2), e introducendo poi il valore di S_1 così ottenuto nella (3) e risolvendo per t_1 si ottiene

$$t_1 = -\frac{E}{2} \pm \sqrt{F + \frac{1}{4}E^2} \quad (6)$$

nella quale

$$E = \frac{AD + Bakw - BC + \frac{CGO}{PS}}{\alpha(AD - BC)},$$

$$F = \frac{\left(\frac{OG}{PS} - B\right)hw}{\alpha(AD - BC)},$$

facendo per brevità:

$$A = h\left(\frac{H+O}{Hs_w} - \frac{O}{Hs_o} - \frac{t}{s_h}\right),$$

$$B = \frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n},$$

$$C = h\left(\frac{H+O}{H}\sigma_w - \frac{O}{H}\sigma_o - \sigma_h\right),$$

$$D = h\sigma_h + o\sigma_o + n\sigma_n,$$

$$O = P_1(1 + \alpha t).$$

La equazione (6) è quella che serve al calcolo delle temperature. Per misurare le pressioni s'introduce il miscuglio gazoso, sul bagno a mercurio, in una provetta e si riempie sino ad un dato segno. La provetta è chiusa per mezzo di un otturatore formato d'una lastra di vetro smerigliato, dello stesso diametro della provetta ed incollata con una lastra di ferro. La lastra di ferro e quella di vetro sono traversate da un'asta di ferro che serve a condurre la scintilla elettrica attraverso la provetta. Sulla lastra di ferro si appoggia un'asta congiunta ad una leva caricata di un peso mobile, che deve esercitare sull'otturatore la pressione necessaria. La provetta è traversata alla parte inferiore da un filo d'platino saldato nel vetro, e poggia sopra una lamina metallica, di modo che la scintilla l'attraversa in tutta la lunghezza. La parte inferiore della provetta porta una specie d'imbuto, il quale, una volta introdotto il gas, permette di assicurare la chiusura dell'otturatore per mezzo d'un poco d'acqua che lo ricopre. L'intero apparecchio è rappresentato dalla fig. 150.

Quando il peso di cui si carica la leva è troppo grande, l'esplosione si fa senza rumore e senza che l'acqua dell'imbuto sia agitata, quando il peso è, invece, piccolo, la detonazione si ode, e l'acqua è violentemente projettata. La differenza di pressione necessaria perchè la detonazione si compia dell'uno o dell'altro modo è del resto piccolissima; Bunsen trovò, per esempio, che pel gas tonante a $9^{atm},56$ si ha una combustione tranquilla, a $9^{atm},46$ una viva detonazione.

Ecco ora alcune delle cifre ottenute da Bunsen

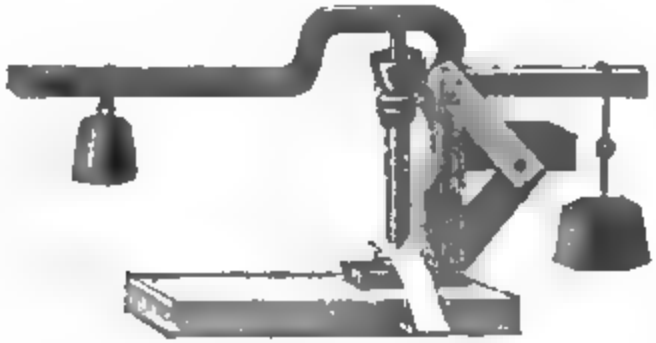
Per un miscuglio di 2 vol. di ossido di carbonio e un vol. di ossigeno	3033°
Pel gas della pila	2844°
Ossido di carbonio ed aria in proporzioni esatte	1997°
Idrogeno ed aria	2024°

Non possiamo trascurare di accennare che l'idea prima del metodo impiegato da Bunsen per la determinazione delle temperature di combustione è dovuta a Davy (*Annales de Chimie et de Physique*, 2ª serie, t. IV, p. 288). Ecco infatti come si esprime questo scienziato: « È probabile che le temperature delle fiamme siano variabilissime. Se nelle chimiche combinazioni non vi ha cambiamento di volume, come nel esempio dell'azione reciproca del cloro e dell'idrogeno, del gas prussico (cianogeno) e dell'ossigeno, si può ottenere approssimativamente la loro temperatura per mezzo dell'espansione durante la esplosione.

« Ho fatto alcune esperienze di questa specie, facendo detonare i gas colla scintilla elettrica in un tubo ricurvo che conteneva del mercurio o dell'acqua, ed ho giudicato dell'espansione colla quantità

del fluido cacciata fuori dal tubo. La resistenza che il mercurio opponeva, e il grande potere raffreddante che possiede, rendevano i risultati poco soddisfacenti nel caso in cui era impiegato, ma essi erano più concludenti quando si faceva uso del cianogeno e dell'ossigeno con l'acqua. Facendo detonare in un tubo del diametro di circa $^1/_2$ di pollice il cianogeno e l'ossigeno, nelle proporzioni di uno a due, essi spostavano una quantità di acqua che provava una espansione di quindici volte il loro volume primitivo. Questo risultato indicherebbe una temperatura di più di 2760° centigradi ».

Figura 150.



Dopo avere così brevemente esposto i risultati ottenuti nella determinazione delle temperature di combustione, ed avere visto che l'esperienza dà delle cifre inferiori a quelle calcolate, ci resta da indagare la ragione di questa differenza. Nei nostri calcoli abbiamo supposto che tutto il calore sviluppato nella combustione sia impiegato a riscaldare i prodotti, ma nella pratica una parte del calore viene sottratto dall'ambiente per conducibilità ed irradiato dai prodotti incandescenti, e questa è una delle cause che producono un abbassamento di temperatura, però la più rilevante è riposta nella scomposizione che subiscono i prodotti della combustione. È dimostrato che tutti i corpi ad una certa temperatura subiscono una scomposizione parziale, alla quale Deville ha dato il nome di *dissociazione*, e che si stabilisce un dato equilibrio fra la quantità del corpo che si scompone e la sua quantità totale per una determinata temperatura. Ne segue perciò che in una combustione, quando per effetto del calore sviluppato i prodotti assumono una certa temperatura, essi si dissociano, vale quanto dire si ricompongono in parte, ed assorbono perciò del calore. Per maggior chiarezza, supponiamo che bruci l'idrogeno nell'ossigeno; in questo processo, come è noto, si forma acqua. Ora sappiamo colla esperienza di Grove che alla temperatura di fusione del platino (2000° circa) l'acqua si scompone in parte. Regnault ha inoltre constatato che facendo passare del vapor d'acqua sull'argento fuso, questo metallo assorbe dell'ossigeno, ciò che conclude che l'acqua a quella temperatura (1000-1200°) era scomposta, queste ed altre esperienze non lasciano dubbio che l'acqua ad una temperatura inferiore alla fusione del platino si dissocia, e quindi ad alta temperatura il vapor d'acqua contiene sempre una certa quantità d'ossigeno e d'idrogeno non combinati, d'onde segue che l'ossigeno e l'idrogeno nell'atto della loro rapida combustione, alla temperatura che si sviluppa, si combinano solamente in parte, e perciò la quantità di calore, e quindi la temperatura della combustione è inferiore a quella che noi abbiamo messo in calcolo supponendo la combinazione completa. Ciò spiega nettamente il disaccordo che si osserva fra le temperature di combustione calcolate e quelle determinate sperimentalmente. Questo argomento è di somma importanza, esso sarà più ampiamente trattato nell'articolo DISSOCIAZIONE; però non possiamo lasciare l'argomento della temperatura delle fiamme senza accennare ad una importantissima memoria che su di ciò pubblicava il signor Vieille (*Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1348, e *Annales de Chimie et de Physique*, 4ª serie, t. XIX, p. 118, 1870). Si è visto che le formole superiormente stabilite per calcolare la temperatura di combustione danno risultati molto superiori a quelli ottenuti colle osservazioni dirette, e che la causa sta riposta nel fatto che a partire da un certo punto l'elevazione della temperatura mette ostacolo ad una combustione più completa, quindi la temperatura osservata è il risultato di una combustione parziale, e non di una combustione completa, come supponeva la formola. Se si determina sperimentalmente la temperatura si può dedurre la quantità del gas bruciato per mezzo di una equazione, la quale, conoscendo la quantità bruciata, darebbe la temperatura. Però l'equazione che può così stabilirsi non può farci prevedere la temperatura di combustione di un miscuglio dato, come facevano le formole pre-

cedenti, quantunque in modo lontano dal vero, perchè tale equazione racchiude due quantità incognite, la quantità bruciata e la temperatura. Lo scopo del Vicaire è di trovare una seconda relazione fra queste due quantità, per poterle così perfettamente determinare. L'autore mostra che questa seconda relazione potrebbe dedursi dalla legge di dissociazione, quando questa fosse completamente conosciuta, e sebbene tale supposizione attualmente sia tutt'altro che realizzata, pur tuttavia l'autore è condotto a conseguenze così importanti, che noi crediamo giusto di parlare almeno delle principali. Non seguiremo il signor Vicaire nel l'esame completo della quistione e ci limiteremo a considerare il solo caso della combustione di un miscuglio d'idrogeno e di ossigeno, primitivamente a 0°, privo di umidità, e nel rapporto esatto per formare l'acqua. Consideriamo questo miscuglio in un dato istante, prima che la combinazione sia completa, e chiamiamo k la frazione non ancora combinata, sarà $1-k$ la quantità di acqua prodotta, se rappresentiamo con P la quantità di calore sviluppata nella formazione dell'unità di peso di acqua, con c il calore specifico del miscuglio di ossigeno e d'idrogeno, con c' quello del vapore acqueo e con t la temperatura all'istante considerato, potremo stabilire la relazione,

$$[kc + (1-k)c']t = (1-k)\,P,$$

la quale però è esatta nel solo caso in cui il prodotto della combustione sia un gas permanente, perchè vi è supposto che il calore prodotto serva semplicemente ad innalzare la temperatura del miscuglio, mentre nel caso di cui ci occupiamo bisogna tener conto del calore necessario per portare l'acqua da 0° sino allo stato di vapore, questa quantità di calore che bisogna sottrarre dal valore di P è, calcolando sulla cifra di Regnault, eguale a 569 calorie.

Onde P si riduce nel nostro caso per le determinazioni di Favre e Silbermann eguale a $\frac{34462}{9} - 569 = 3240$ calorie, e l'equazione nel nostro caso diventa

$$[kc + (1-k)c']t = (1-k)\,3240$$

da cui si ricava

$$k = \frac{3240 - c't}{3240 + (c-c')t},$$

la quale prendendo t per ascisse e k per ordinate rappresenta una iperbole equilatera.

Consideriamo ora una massa di vapor d'acqua portata a temperature gradualmente crescenti, e partire da un certo punto essa comincia a dissociarsi, cioè a trasformarsi in un miscuglio di ossigeno e d'idrogeno, rappresentiamo con u la frazione di vapor d'acqua scomposta (tenomene di dissociazione, secondo l'espressione di Deville) ad un dato istante; se supponiamo il vapore libero di dilatarsi, questa frazione dissociata, restando costante la pressione, dipenderà esclusivamente dalla temperatura e potremo porre

$$u = f(t).$$

Questa equazione sarà quella di una linea che rappresenta gli stati successivi del vapor d'acqua. Il punto d'intersezione di questa linea con l'iperbole sopra considerata rappresenta uno stato comune al miscuglio in combustione e all'acqua dissociata, val quanto dire che quando il miscuglio detonante pel progredire della combustione è arrivato a tal punto, esso non differisce in nulla da una massa d'acqua dissociata, e rimarrà quindi in uno stato stazionario, e la temperatura corrispondente sarà la *temperatura reale di combustione*, la quale sarà perciò espressa dall'equazione

$$\frac{3240 - c't}{3240 + (c-c')t} = f(t).$$

Questa equazione, conoscendo il valore di $f(t)$, permetterebbe di calcolare la temperatura vera di combustione del miscuglio detonante; reciprocamente, conoscendo il valore di t, potrebbe determinarsi il valore di $f(t) = u$, cioè la frazione di gas non combinata.

Tali sono sommariamente le relazioni trovate da Vicaire, però i dati sperimentali necessari si può dire che mancano completamente.

5° Ci restano ora a dire, ponendo fine, alcune parole sopra una specie di combustione lenta, alla quale è stato dato il nome di *eremacausi*. Essa è definita da Liebig (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ª serie, t. LXXI, p. 163) una *combustione a temperatura bassa delle sostanze organiche, alla quale gli elementi della sostanza prendono una parte differente, secondo la loro affinità per l'ossigeno*. L'eremacausi ha luogo solamente quando le sostanze sono allo stato umido, e non può manifestarsi senza il concorso dell'ossigeno dell'aria; ed in ciò differisce dalla putrefazione, la quale potrebbe dirsi una specie di eremacausi che succede senza l'intervento dell'ossigeno.

Nelle alterazioni delle sostanze organiche per eremacausi, l'idrogeno tutto o in parte si combina coll'ossigeno dell'aria formando acqua, mentre l'ossigeno della sostanza resta combinato agli altri elementi; oppure si sviluppa allo stato di anidride carbonica, combinandosi ad una parte del carbonio della sostanza organica. Inoltre nelle trasformazioni per effetto dell'eremacausi l'ossigeno prende l'idrogeno della sostanza organica, ma non lo sostituisce.

I principii che noi abbiamo annunziati sono dedotti dai due fenomeni di eremacausi meglio stu-

diati, cioè dalla trasformazione dell'alcole in acido acetico e dalla produzione dell'alcool dalle sostanze vegetali. Nell'eremacosia dell'alcole, l'ossigeno toglie due atomi d'idrogeno formando acqua, e lascia l'aldeide, composto meno idrogenato che racchiude tutto l'ossigeno dell'alcole. Quando poi l'azione dell'ossigeno è spinta più oltre, l'aldeide assorbe un atomo di ossigeno e forma acido acetico

$$\underset{\text{alcole}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}} + \underset{\text{ossigeno}}{O} = \underset{\text{acqua}}{H^2O} + \underset{\text{aldeide,}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{aldeide}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COH \end{matrix}} + \underset{\text{ossigeno}}{O} = \underset{\text{ac. acetico.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix}}$$

Come si vede, in questo processo non vi ha sostituzione, nel vero senso della parola, come è quella che, a cagion d'esempio, avviene nell'azione dei corpi alogeni su certi composti della chimica organica.

$$\underset{\text{ac. acetico}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ COOH \end{matrix}} + \underset{\text{cloro}}{3Cl^2} = \underset{\text{ac. cloridrico}}{3HCl} + \underset{\text{ac. tricloroac.}}{\begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ COOH \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{acetene}}{CH^4} + \underset{\text{cloro}}{Cl^2} = \underset{\text{ac. cloridrico}}{HCl} + \underset{\text{cloruro di metile.}}{CH^3Cl}$$

Aggiungeremo, prima di finire, che un corpo in eremacosia si putrefà quando è tolto dal contatto dell'aria, mentre, al contrario, un corpo in putrefazione può subire gli effetti dell'eremacosia assorbendo dell'ossigeno dell'aria.

Tutte le materie antisettiche impediscono l'eremacosia.

COMBUSTIONE SPONTANEA (*chim. gen.*). — Vi sono delle sostanze le quali non possono venire in contatto all'ossigeno o all'aria, anche all'ordinaria temperatura, senza infiammarsi, tali, a cagion di esempio, sono l'idrogeno fosforato Ph^2H^3, l'acetilene monobromurato C^2HBr, lo zincoetile, molti altri composti organometallici, ecc.; queste sostanze si dicono spontaneamente infiammabili.

Inoltre molte sostanze del regno organico quando sono esposte per un certo tempo all'aria ed all'umidità subiscono delle trasformazioni per effetto delle quali si scaldano e prendono fuoco. Le combustioni così prodotte diconsi spontanee, esse possono essere cagionate da cause diverse.

È noto che il fieno ed altre sostanze vegetali abbandonate in grandi mucchi ed allo stato umido possono infiammarsi spontaneamente; di simili casi se ne sono avverati pur troppo sovente. La cagione che produce la spontanea combustione di tali sostanze è semplicissima: si stabilisce un processo di fermentazione o putrefazione, la massa si riscalda, e se il calore rimane sufficientemente concentrato, la temperatura s'innalza sino a produrre l'infiammazione. Noi non ci occuperemo più oltre delle combustioni spontanee di tal genere e passeremo ad esaminare altri casi, dovuti ad una causa diversa.

Sovente nelle polveriere si sono manifestate delle combustioni spontanee del carbone, e più particolarmente nel momento in cui questa sostanza, fatta in pezzi, veniva rotta dai primi colpi di pilone. In vista dei gravi inconvenienti che simili combustioni possono produrre, l'argomento è stato sottoposto ad attento studio. Prima di tutto fu osservato che il modo di carbonizzazione ha una grande influenza sulla spontanea infiammazione del carbone, ed in generale avviene più facilmente col carbone poco calcinato, come è il così detto carbone rosso: ecco infatti i risultati ottenuti dal colonnello Aubert (*Annales de Chimie et de Physique*, 2ª serie, t. XLV, p. 73) con due campioni di carbone di ontano, l'uno fortemente distillato in vasi chiusi, l'altro preparato in vasi aperti: questo carbone fu polverizzato con le palle di bronzo, e fu posto in botti, ciascuna delle quali ne conteneva 42 chilogrammi: essendo di 11° la temperatura dell'ambiente, quella del carbone ebbe l'andamento qui sotto espresso:

Tempo	Temperatura del carbone fortemente distillato	Temperatura del carbone fatto nelle caldaie aperte
31 marzo, alle 7 pom., 2 ore dopo la triturazione . . .	40°	30°
1 aprile, alle 6 antim.	70	40
» a mezzogiorno	75	47
» alle 4 pom.	infiammaz.	47

La massa del carbone ha pure una grande influenza sulla infiammazione. Il carbone preparato nelle caldaie aperte, il quale si era riscaldato alla temperatura massima di 47°, quando era nella quantità di 42 chilogrammi, s'infiamma spontaneamente operando con una quantità doppia ed in questo caso, un'ora e mezzo prima dell'infiammazione, la quale si avverò 16 ore dopo il polverizzamento, la temperatura si era innalzata sino a 170°.

Numerose esperienze hanno inoltre mostrato che le varietà di carbone che sono più soggette alla infiammazione spontanea sono quelle che assorbono una maggiore quantità di aria, ed essendosi ancora dimostrato che l'infiammazione non avviene senza

al libero accesso dell'aria, e che il carbone non ou hanno ancora lenta ossidazione prima di pervenire ad un certo grado di temperatura si è attribuito alla condensazione dell'aria l'aumentamento di temperatura e quindi l'infiammazione.

Anche alla stessa causa bisogna attribuire la combustione spontanea che alle volte avviene del nero fumo, sempre tenendo conto che molte cause accrescono o diminuendo la infiammabilità delle sostanze possono renderne più o meno agevole la combustione spontanea.

Meritevole di attenzione è l'infiammazione spontanea che si manifesta non di rado quando delle grandi masse di carbon fossile sono esposte all'azione dell'atmosfera. Sulla causa di questa infiammazione spontanea si sono fatte diverse congetture: da molti è attribuita ad una specie di accompagnamento del carbone comparabile al processo di putrefazione delle sostanze vegetali ed allo sviluppo di gas infiammabile che può aver luogo per effetto di questa accompagnamento. Altri pongono la causa di questa infiammazione nel solfuro di ferro che costantemente in maggiore o minor quantità è contenuto nel carbon fossile. Il signor F. Richters, che recentemente ha fatto l'esame di questo argomento (vedi Dingler *Polytechnische Journal*, t. CCLV, p. 449, 1870), senza negare che all'ossidazione del solfuro di ferro è dovuto in parte lo sviluppo di calore, fa osservare però che non sempre i carboni più ricchi di ferro sono quelli che hanno più tendenza all'infiammazione spontanea, e che la quantità di ferro ordinariamente contenuta nel carbone è troppo piccola perchè si possa alla sua sola ossidazione attribuire tutto lo sviluppo di calore. Infatti, supponendo le migliori condizioni, cioè che la quantità di calore disponibile libera nell'ossidazione del solfuro di ferro (FeS^2) sia eguale al calore di combustione del solfo, più il calore di combustione del ferro, e che durante l'ossidazione non sia perduta la più piccola quantità di calore, l'aumentamento di temperatura T sarà dato dalla relazione

$$T = \frac{wF + wS}{100\,c}$$

dove w e w' sono i calori di combustione del solfo (2307) e del ferro (1181), F ed S le quantità centesimali di questi corpi e c il calorico specifico del carbon fossile = 0,25. Dalle numerose esperienze di Grundmann si è veduto che il carbon fossile contiene in media 0,54 per 100 di solfo, e circa corrispondente 0,47 di ferro, e perciò sostituendo si avrà

$$T = \frac{1181\ 0{,}47 + 2307\ 0{,}54}{100\ 0{,}25} = 72^{\circ},0$$

Quindi per un carbon fossile che contiene 1,01 di solfuro di ferro (0,54 di solfo e 0,47 di ferro), supponendo le condizioni teoretiche migliori ed eliminando qualunque perdita, si ha una elevazione di temperatura massima di 72° a quale non potendo produrre l'infiammazione del carbon fossile, indusse a cercarne la causa altrove. Richters suppone che la causa prima dello sviluppo di calore è dovuta all'assorbimento dell'ossigeno operato dal carbon fossile; però anche il calore così sviluppato sarebbe da solo insufficiente a produrre l'infiammazione, sebbene il caso sia diverso da quello del solfuro di ferro, perchè l'ossidazione di quest'ultimo avviene lentamente e il calore sviluppandosi quindi in un tempo lungo si disperde facilmente, mentre che l'assorbimento avviene in un tempo relativamente più corto e a quantità di calore eguale produce un aumentamento di temperatura maggiore, la quale però non può salire al di là di 100°. Ma questa temperatura è sufficiente a produrre, come è stato mostrato dallo stesso Richters ed anche da altri, una reazione dell'ossigeno sulle sostanze combustibili del carbon fossile, per effetto della quale si produce poi l'infiammazione. Come causa della spontanea infiammabilità del carbon fossile dobbiamo quindi considerare in primo luogo l'*assorbimento* dell'ossigeno dell'aria, che porta il carbone ad una certa temperatura, alla quale succede una rapida *ossidazione* e quindi la combustione.

Non possiamo lasciare questo argomento delle combustioni spontanee senza dare un breve cenno delle così dette combustioni spontanee del corpo umano.

Molte volte si sono osservati dei fatti del bruciamento di persone e specialmente di donne, che abusavano di liquori spiritosi, nei quali si è creduto di poter ascrivere che il fuoco non fu comunicato, ma si produsse spontaneamente, molti scrittori, ed anche di vaglia, hanno sostenuto la possibilità della spontanea infiammazione del corpo umano ed hanno formulato delle ipotesi atte a spiegarla, altri però hanno fortemente contraddetto ciò, noi senza fare la storia delle discussioni che su questo argomento hanno avuto luogo, ci limiteremo ad osservare, che nessuno dei fatti di combustioni umane spontanee può resistere ad una severa critica, e nessuno esso può ammettere l'assoluta mancanza di un corpo acceso, di una candela, di un fiammifero che abbia appiccato il fuoco, d'altronde poi la causa ha in se stessa tanto di vago e si allontana così da ogni probabilità scientifica, che si può asserire, senza paura di dire nel falso, che le combustioni umane spontanee non esistono, del resto poi nessuno aggiungerà si sollevarebbe più per sostenerne la possibilità.

COMENANMICO ACIDO.

$$C^{4}H^{4}AsO^{4} = C^{4}H^{4}O \begin{cases} CO\ AsH^{2} \\ CO\ OH. \end{cases}$$

(chim. gen.). — Ottenuto da Rew (1894) riscaldando il comenato monoammoniaco, infatti:

$$C^4H^2O\begin{cases}CO.OAzH^4\\CO.OH\end{cases} - H^2O = C^4H^2O\begin{cases}CO.AzH^2\\CO.OH\end{cases}$$

Si ha un prodotto più abbondante e più puro operando nel modo che segue: si fa bollire una soluzione di comenato d'ammonio sino a che non svolga più ammoniaca, per raffreddamento si depone comenammato d'ammonio. Sciogliesi questo in acqua calda e si filtra su carbone animale, e la soluzione trattasi con acido cloridrico (non in eccesso, chè scioglierebbe anche l'acido comenammico). L'acido precipitato si fa cristallizzare più volte nell'acqua.

Ha aspetto di foglietti bianchi, efflorescenti, contiene 2 molecole d'acqua di cristallizzazione. È poco solubile nell'acqua fredda, più nella bollente. Sciogliesi negli acidi e alcali minerali. Colora i sali ferrici in un bel color rosso-porpora, che scompare per l'aggiunta di un acido minerale e ritorna diluendo il liquido con molt'acqua. Bollito con potassa, sdoppiasi in ammoniaca e acido comenico. Ha reazione acidissima e scioglie i carbonati.

È monobasico. Forma una serie di comenammati, il più importante dei quali è quello d'*etile*, detto anche *comenammetane*, espresso dalla formola $C^4H^2O\begin{cases}CO.AzH^2\\CO.OC^2H^5\end{cases}$. Ottenuto da How (1851) con una corrente di acido cloridrico sull'alcole assoluto che tiene in sospensione dell'acido comenammico. Si prepara anche scaldando a 150° l'iodure di etile insieme con acido comenammico, la reazione avviene nel modo espresso dall'equazione

$$C^4H^2O\begin{cases}CO.AzH^2\\CO.OH\end{cases} + C^2H^5I = HI + C^4H^2O\begin{cases}CO.AzH^2\\CO.OC^2H^5\end{cases}.$$

L'etere comenammico è neutro. Si scioglie nell'acqua calda e negli acidi. L'acido nitrico lo trasforma in nitrato ammonico. Fonde a 205°. Si combina cogli acidi cloridrico e iodidrico formando cloridrato e iodidrato d'etere comenammico.

COMENICO ACIDO (sin. *Acido paramecomico* di Robiquet, *Acido metamecomico* di Liebig),

$$C^4H^2O^5 = C^4H^2O\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$$

(chim. gen.). — Scoperto da Robiquet (1832), Liebig ne fece l'analisi esatta (1833). L'acido comenico può ottenersi dall'acido meconico in tre diversi modi: 1° bollendo una soluzione acquosa di acido meconico, il liquido prende un colore scuro, con simultaneo svolgimento d'anidride carbonica: l'acido comenico si precipita impuro. 2° facendo bollire una soluzione di acido meconico, o meglio di meconato di calcio, con eccesso di un acido (particolarmente il cloridrico) si ha viva effervescenza, e l'acido comenico si depone per raffreddamento. 3° col riscaldare direttamente a 220° circa l'acido meconico.

L'equazione seguente spiega la formazione dell'acido comenico

$$\underbrace{C^7H^4O^7}_{\text{ac. meconico}} - CO^2 = \underbrace{C^6H^2O^5}_{\text{ac. comenico}}$$

Per avere poi quest'acido affatto puro si scioglie in una debole soluzione di potassa e si fa bollire; coll'aggiunta di acido cloridrico concentrato precipita in cristalli. La soluzione poi di questi si scolora con carbone animale. Però How, osservando che il carbone animale assorbe molt'acido comenico, opera come segue: scioglie a caldo i cristalli d'acido comenico nell'ammoniaca e per raffreddamento cristallizza il sale ammonico. Questo, ridisciolto, si scompone con acido cloridrico a caldo, e così l'acido cristallizza per raffreddamento (How 1851).

L'acido comenico è cristallizzato in prismi di un bianco gialognolo, inalterabili all'aria. È insolubile nell'alcole assoluto, pochissimo nell'acqua fredda e in 16 p. d'acqua bollente. Ha sapore meno acido e meno astringente che l'acido meconico. Decompone i carbonati. Trattato coll'acido nitrico a caldo, si produce anidride carbonica, acido cianidrico e molto acido ossalico.

Il cloro e il bromo lo intaccano dando vari prodotti di sostituzione, l'iodo sembra non vi agisca. In presenza dei sali ferrici si colora in rosso-sangue, e all'ebollizione li riduce a sali ferrosi.

Coll'idrogeno nascente dà l'acido idrocomenico (vedi a p. 896). Ma l'azione più importante su quest'acido è quella del solo calore, infatti, sottoposto a circa 270-280°, produce acido pirocomenico (vedi a p. 897) mescolato con prodotti empireumatici e tracce di acido acetico; verso il fine della distillazione veggonsi deporre nel collo della storta dei cristalli di acido paracomenico (vedi a p. 897).

L'acido comenico è bibasico.

Le equazioni e formole seguenti esprimono i modi di derivazione e le relazioni degli acidi meconico, comenico e pirocomenico.

$$\underbrace{C^7HO\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{ac. meconico tribasico}} - CO^2 = \underbrace{C^6H^2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{ac. comenico bibasico}}$$

$$C^6H^2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} - CO^2 = \underbrace{C^5H^2O\ COOH}_{\text{ac. pirocomenico monobasico}}$$

Comenati. — L'acido comenico, perchè bibasico, forma due serie di sali, cioè neutri e acidi. Eccone le formole generali:

Sali neutri *Sali acidi.*

$C^6H^4O\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\CO.OM'\end{matrix}\right.$ $C^6H^5O\left\{\begin{matrix}CO.OM'\\CO.OH\end{matrix}\right.$ a metalli monovalenti,

$C^6H^4O\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.O\end{matrix}\right\}M''$ $C^6H^5O\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.O\end{matrix}\right\}M''$ $C^6H^5O\left\{\begin{matrix}CO.O\\CO.OH\end{matrix}\right.$ a metalli bivalenti.

Comenato monocommenico, $C^6H^5O\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OAsH^4\end{matrix}\right.$ — Per ottenerlo si versa un eccesso d'ammoniaca in una soluzione bollente d'acido comenico, per raffreddamento e successiva evaporazione nel vuoto, depone in bei cristalli. Di reazione acidissima, si scioglie in acqua bollente, non nell'alcole. A 177° non si scompone, a 200° fornisce acido comenammico.

Comenato d'argento, $C^6H^4O\left\{\begin{matrix}CO.Ag\\CO.OH\end{matrix}\right.$ — È un precipitato voluminoso giallastro. Secondo Wöhler e Liebig, scaldandolo non detona, come in generale fanno molti sali d'argento ad acido organico.

Comenato ferrico. — Si ottiene aggiungendo dell'acido comenico ad una soluzione fredda di solfato ferrico. È in forma di cristalli duri, di un rosso cupo, poco solubili nell'acqua fredda. Trattando una soluzione calda d'acido comenico con solfato ferrico e mantenendo la temperatura a 70-80°, si depongono dei cristalli neri formati dal sale di un acido ancora sconosciuto. La soluzione dà le reazioni dei sali ferrosi.

Comenato di bario. — Sale neutro, $C^6H^4\overset{\cdot\cdot}{Ba}O^5 + 5H^2O$. È cristallino, perde $4H^2O$ a 120°. Il sale acido $(C^6H^5O^5)^2\overset{\cdot\cdot}{Ba} + 7H^2O$ è in forma di tavole incolori, solubili in acqua. Perde l'acqua a 100°.

Comenato di calcio. — Sale neutro, $C^6H^4\overset{\cdot\cdot}{Ca}O^5 + H^2O$. Insolubile nell'acqua. Il sale acido

$$(C^6H^5O^5)^2\overset{\cdot\cdot}{Ca} + 7H^2O$$

è solubile in acqua bollente.

Comenato ramico, $C^6H^4\overset{\cdot\cdot}{Cu}O^5 + H^2O$. — Piccoli cristalli allungati ottenuti precipitando una soluzione calda d'acido comenico con solfato ramico. Ha color verde.

Comenato di piombo, $C^6H^4\overset{\cdot\cdot}{Pb}O^5 + H^2O$. — Solubile nell'acido comenico in eccesso.

Si conoscono altri comenati di molto minor importanza.

Acido etil-comenico, $C^6H^4O\left\{\begin{matrix}CO.OC^2H^5\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (sin. *comenato monoetilico*). — Si prepara facendo passare una corrente di acido cloridrico nell'alcole che tenga in sospensione dell'acido comenico. È in forma di cristalli aridri.

È solubile nell'acqua calda. La sua soluzione può bollire qualche tempo senza scomporsi, ma poi rigenera acido comenico. Si scioglie nell'alcole. A 100° emette vapori, e a 135° fonde producendo un liquido cristallizzabile per raffreddamento. Per gli alcali si scinde in alcole e acido comenico.

Coagula gli succhi albuminosi e colora in rosso sangue i sali *ferrici*. Forma dei sali poco stabili, il più importante dei quali è l'*etilcomenato d'ammonio* $C^6H^4(AsH^4)(C^2H^5)O^5$, che si prepara facendo direttamente reagire l'acido etilcomenico ed il gas ammoniaco, e che cristallizza, è poco solubile e si scompone facilmente. L'*etilcomenato d'argento* è gelatinoso, e si scompone anche fuori dell'azione della luce.

Prodotti di sostituzione degli alogeni.

Sino al presente non si ottennero che l'acido monoclorocomenico e monobromocomenico. Derivati sodosostituiti non si conoscono.

La formula $C^6H^4O\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ per l'acido comenico lascia scorgere come due soli atomi d'idrogeno siano suscettibili di sostituzione alogenica.

Acido clorocomenico, $C^6H^3ClO^5$ $C^6ClHO\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$. — L'acido comenico è attaccato direttamente dal cloro, ma per preparare questo derivato Hew (1851) suggerì di far passare una corrente di cloro in una soluzione di comenato d'ammonio. Si precipita l'acido clorocomenico coll'aggiunta di acido cloridrico.

Quest'acido si forma anche trattando col cloro una soluzione di meconato d'ammonio. È solubile nell'acqua fredda, ma più a caldo. Solubile nell'alcole. Per l'azione dell'acido nitrico dà eguali risultati che l'acido comenico, e svolge CO_2. Colora in rosso i sali ferrici. Per distillazione produce acido piromeconico. È bibasico, e forma quindi due serie di sali in tutto paragonabili ai comenati corrispondenti.

Il sale argentico è un precipitato fiocoso, gelatinoso. I sali di calcio, bario e magnesio sono cristallini.

Acido bromocomenico.

$$C^6HBrO\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 1^1/_2H^2O.$$

Ottenuto esso pure da Hew (1851) per l'azione dell'acqua bromata sull'acido comenico. Dopo poco tempo si depone cristallizzato. L'acqua madre contiene acido ossalico.

È in cristalli poco solubili nell'acqua fredda, più nella bollente e alcole. È bibasico, forma due serie di sali analoghi ai comenati e clorocomenati.

Si osservi che gli acidi clorocomenico e bromocomenico possono ottenersi anche trattando col cloro e col bromo una soluzione di acido meconico.

COMENICO (IDRO-) ACIDO (*chim. gen.*) — Si forma quando si aggiunge dell'amalgama di sodio ad una soluzione di acido comenico; la reazione è terminata quando il liquido non colora più in rosso i sali ferrici. Quest'acido contiene 4H in più del comenico ed è $= C^6H^6O^5$.

È sciropposo, giallastro. È bibasico e forma varii sali. Il sale d'argento è $=C^6H^2AgO^5$. Circa la sua costituzione come anche riguardo la vera costituzione dell'acido comenico, nulla si sa di preciso.

COMENICO (PARA-) ACIDO, $C^6H^4O^5$ (*chim. gen.*). — Isomero dell'acido comenico. Scoperto da Grüner e Robiquet. Si trova fra i prodotti della distillazione secca dell'acido comenico. I cristalli deposti nel collo della storta si lavano con acqua fredda per togliere l'acido piromeconico. Si sciolgono poi nell'acqua bollente, si scolorano con carbone animale, e così per raffreddamento si hanno i cristalli purissimi.

È in forma di aghi sottili, fusibili. Forma dei sali analoghi ai comenati.

Si distingue dall'acido comenico per le due seguenti reazioni: 1° l'acido comenico precipita in giallo-verdastro l'acetato di rame, il che non accade coll'acido paracomenico, 2° l'acido paracomenico trattato coll'acetato di piombo dà un leggero precipitato che scompare coll'agitazione del liquido, e ritorna con poche goccie di ammoniaca; tutto questo non avviene coll'acido comenico.

COMENICO (PIRO-) ACIDO (sin. *Acido piromeconico*), $C^5H^4O^3=C^4H^3O.CO.OH$ (*chim. gen.*). — Si forma nella distillazione secca degli acidi comenico e meconico. Scoperto da Sertuerner, fu studiato da Robiquet, Stenhouse e Brown.

Preparasi distillando l'acido comenico tra 260 e 380°, e premendo fra carta il prodotto semisolido distillato. Per sublimazione si ottiene purissimo.

Cristallizza in grosse tavole, si scioglie facilmente in acqua e alcole, fonde a 120-125°, ma già a 100° comincia a sublimare. È ossidato dall'acido nitrico e dal cloro con formazione di acido ossalico. Le sue soluzioni sono colorate in rosso di sangue dai sali ferrici. È acido monobasico debole che non iscompone i carbonati. I pirocomenati di calcio e bario

$$(C^5H^3O^4)^2Ba + H^2O)$$

precipitano in aghi quando una soluzione ammoniacale dell'acido si tratta con acetato di calcio o di bario. Il pirocomenato di piombo è in polvere cristallina. Il sale argentico è una massa gialla, solubile in alcole e acqua.

Acido bromopirocomenico, $C^5H^3BrO^3$. — Si forma trattando con acqua di bromo una soluzione acquosa di acido pirocomenico. È in prismi cristallini, poco solubili nell'acqua fredda. La soluzione alcoolica precipita coll'acetato di piombo in bei cristalli bianchi.

Acido iodopirocomenico, $C^5H^3IO^3$. — Ha origine quando il cloruro d'iodo in soluzione acquosa agisce sull'acido pirocomenico egualmente in soluzione acquosa (1). Cristallizza in lamine splendenti. La sua soluzione ammoniacale, trattata con una soluzione alcoolica di acetato di bario, fornisce l'iodopirocomenato di bario cristallino

$$(C^5H^2IO^4)^2Ba + aq$$

COMPTONITE (*chim. min.*). — È una varietà della Thompsonite, che si trova in prismi accorciati, a quattro od otto facce, sia isolati, sia aggruppati in complessi sferoidali, nei basalti della Boemia (Aussig, Schreckenstein, Seeberg, Hauenstein, ecc.) ed in altre regioni (Ungheria, Tirolo, Vesuvio, ecc.).

I. *Varietà di Seeberg*, analisi di Rammelsberg. II. *Varietà di Elbogen*, analisi di Melly. III. *Varietà di Hauenstein*, analisi di Rammelsberg.

	I.	II.	III.
Silice	38,73	37,00	39,63
Allumina	30,84	31,07	31,25
Calce	13,42	12,60	7,27
Soda	3,85	6,25	6,03
Potassa	0,54	—	—
Acqua	13,09	12,24	13,30
	100,47	99,16	99,48

All'aria umida, o secca, la comptonite polverizzata subisce lievissime variazioni di peso. Al rosso vivo perde 0,133 e fonde in smalto bianco. Al cannello si rigonfia prima di fondere. Attaccata dall'acido idroclorico, dà silice gelatinosa.

CONARITE (*chim. min.*) — Silicato di nichel con allumina, ferro, acqua, tracce di fosfati ed arseniati. Sembra monoclino. Si presenta in granuli cristallini, con distinta sfaldatura brachidiagonale, di color giallo-verdastro, o verde pistacchio, o verde olive. Le sue laminette sono trasparenti. La seguente composizione fu determinata dal Winkler:

SiO^2	43,6
Al^2O^3	4,6
Fe^2O^3	0,8
NiO	35,8
CoO	0,6
H^2O	11,1
PbO^2	2,7
AsO^3	0,8

Trovasi nella miniera Hanns George nel Voigtland.

CONCASSAZIONE (*farm.*). — Operazione che ha per iscopo, come la contusione, da cui poco diversifica, di suddividere in pezzi minori i corpi duri, tenaci e secchi, e che si eseguisce piuttosto con martello o macina, ma talvolta anche col pestello. Si eseguisce per dirompere e sminuzzare grossamente le radici, foglie, corteccie secche, a rendere più agevole la estrazione delle loro parti solubili.

(1) Secondo Brown, l'acido pirocomenico trattato col cloruro d'iodo darebbe origine ad un acido da lui detto iodomeconico. Il Kékulé però crede probabile sia sodo-*forme* questo derivato sodurato, stante specialmente le proprietà descritte da Brown (I. C.)

CONCENTRAZIONE (*chim. gen.*). — Operazione la quale consiste nel ridurre più o meno una soluzione diluita, di guisa che la materia disciolta, diffusa dapprima in molto liquido, rimanga in meno, e più o perchè si deponga poi cristallizzata, o perchè [illegible] effetti può cooperare con altre sostanze colle quali si faccia reagire.

La concentrazione si opera comunemente indocendo parte del solvente a evaporare e lasciando che si dissipi nell'atmosfera, o raccogliendolo per condensazione: come in Evaporazione si dirà dei modi più comuni del concentrare.

Altra volta si rende concentrata una soluzione aggiungendovi una nuova porzione della sostanza che vi è disciolta, ed altra volta mescolandovi una seconda sostanza che sia avida di combinarsi al solvente. Così può rendersi più concentrata l'acido nitrico ed ottenersene effetti quanto dal mercurio, con mescolargli una certa quantità di acido solforico, come si fa per la preparazione del nitrato [illegible].

Si può anche applicare il freddo per ottenere la concentrazione di una soluzione. Ghiacciando l'aceto, congela una parte dell'acqua e separando l'acqua congelata, la porzione liquida rimane più ricca di aceto e degli altri materiali del vino che non lasciò o precedenza: ghiacciando l'acqua di mare si ne ritrae dell'acqua congelata quasi pura, ed una soluzione salina in cui il sale è tanto più concentrato quanto più è la congelazione fu gagliarda.

Tale maniera di concentrazione fu applicata ed avere raccolto in poco piombo l'argento che era diffuso in due o tre piombi argentiferi. Si fa fondere la massa metallica, si lascia solidificare fino a due terzi, si decanta la parte che rimane liquida: nella solidificata non si ha argento, che rimane per la ora nella seconda. Si replica l'operazione sulla parte rimasta argentifera, e così si ottiene una nuova separazione, seguitando a concentrare, che può fine ad averla al punto da sottoporla alla coppellazione.

Alle volte il corpo disciolto è più volatile del solvente. Per averlo concentrato si distilla fino ad un certo punto, nella porzione che passò distillando se ne ha una soluzione più concentrata di quella che fosse in precedenza.

In certi casi la sostanza può volatile forma col solvente un composto stabile, meno volatile che non fossero disgiunti e la sostanza sciolta ed il solvente stesso. In allora distillando passa tanto di solvente quanto vi è in più per costituire quel dato composto meno volatile della sostanza disciolta, e perciò la parte ultima a distillare è la più concentrata, sebbene contenga più della sostanza più volatile. Ciò succede per l'acido cloridrico diluito, il quale dapprima lascia distillare acqua acida, mentre si va concentrando nella storta, sino a che abbia raggiunto la composizione $ClH, 6HO$.

CONCENTRAZIONE METODICA (*chim. tecn.*). — La concentrazione o condensazione metodica delle soluzioni acide, saline e di altre sostanze atte fu un ottimo concetto per l'estrazione e [illegible] delle materie minerali ed organiche, che debbono ottenersi od in liquidi naturali, od in soluzioni cristallizzabili, ed in altri d'onde si abbia da separare l'eccipiente affine di ottenere libera il principio estrattivo che se ne deve estrarre. Per [illegible] la concentrazione si operavano per la sola via della evaporazione e ciò arrecava perdita di tempo, spendio di combustibile e di lavoro, e necessità di ampie apparecchi, ma ora, principalmente nelle industrie, mercè dal principio di sciogliere le materie in liquidi debili, e nelle acque secondo, si guadagna su tutto, e si riesce ad un profitto, relativamente al vecchio sistema, che torna della massima importanza.

In quest'Opera, già trattandosi della fabbricazione dell'acido boracico in Toscana (vol. III, p. 229), delle sostanze grasse col solfuro di carbonio (vol. III, p. 793) e argento, dei grassi cloridrico (vol. IV, p. 561, 564), non che delle materie coloranti di una natura nei delle soluzioni, si ricorrono esempi della mentovata operazione, ed altri casi accorreranno poi nei volumi seguenti per cui ci restringeremo in questo luogo ad esporre quali siano le norme generali che si osservano nell'attuarla.

Due sono le maniere principali con cui si rendono la concentrazione metodica. La prima è per solventi facilmente volatili, come alcool, solfuro di carbonio, aperto di legno, ecc., e chiamasi a circolazione continua. La seconda è per solventi che a ciò si fanno desperdere trattandosi di conservare il prodotto in istato liquido, e che si vaporano, trattandosi di riconcentrarli, dovrebbe non si [illegible] il [illegible].

Prima maniera. — Abbiasi una sostanza utile, mista naturalmente con altre dalle quali si debba disgiungere per raccoglierla sola, e sia solubile in un liquido volatile e costoso, che poi si deve ricuperare affine di adoperarlo per altre operazioni successive. Che occorrono a tal uopo apparecchi chiusi, comunicanti internamente fra le loro diverse parti, in una delle quali il solvente ambrea la materia da estrarre, nell'altra ne venga separato per distillazione, mentre nella terza si con essa di nuovo in liquido, che si rimanda sulla materia già sottoposta alla prima lisciviazione, acciò ne estragga quel tanto che vi è mancato di sostanza solubile. Il rimanente che il solvente carico del principio disciolto, mentre passa nella parte del apparecchio in cui si distilla, e di qui rimanendo volatilizzato e condensato sulla materia estratta fino ad un certo punto, ed [illegible] con tutta quella forza di soluzione che possiede quando è puro, si [illegible] un potere di

soluzione che gli manca quando è saturo o totalmente od anche parzialmente, e perchè penetrandola meglio, la carpirà ciò che vi resta da estrarre. Inoltre, qualora la disposizione dell'apparecchio siano ben congegnate, e l'andamento dell'operazione sia condotto colle occorrenti cautele e conforme ai dati dell'esperienza, poco o nulla si disperderà, onde, teoricamente, con una data quantità del liquido si potranno esaurire quantità indefinite della materia. L'estrazione delle sostanze grasse dalla sansa dell'olive, dai panelli oleosi, dagli saponi, dalle marchie, ecc., eseguita col solfuro di carbonio, quella dei principii coloranti ottenuta coll'alcole, forniranno al lettore un'idea più che sufficiente del modo di procedere e del vantaggio che ne consegue.

Seconda maniera. — Questa si usa per la condensazione dei corpi gassosi che si vogliono in soluzione concentrata nell'acqua, avendoli da conservare in tale condizione, e per quella dei corpi solidi solubili, che si devono avere in soluzione satura, affinchè basti poca diminuzione del solvente ad attenerli cristallizzati o depositi.

Circa al primo caso, allorchè trattammo della preparazione industriale dell'acido cloridrico notammo come si arrivi a condensare tutto il gas acido facendolo circolare entro una sequenza di recipienti, nei quali il gas procede innanzi a rincontro dell'acqua che scende, di modo che la porzione non assorbita nel primo incontro va via via estinguendosi nelle successivi, fino all'ultimo recipiente, in cui trovando acqua sola, vi rimane assorbita completamente (vol. IV, p. 563 a 564), aggiungendo di soprappiù, come si trasse partito dello stesso sistema di condensazione nelle fabbriche di soda artificiale, allorchè non tornando conto di raccogliere l'acido cloridrico, si lascia sperdere, quale prodotto di smercio veruno e però d'ingombro inutile (vol. IV, p. 564). In altri luoghi e per altre sostanze il lettore si abbatterà in altre applicazioni di questo principio fecondo.

Relativamente al secondo caso, molte sono le materie solubili e fisse che si esauriscono per tal via, principalmente il nitro, la soda grezza, le ceneri per la potassa, il prussiato giallo grezzo, il sal gemma, la terra al cumulifero terrefatte, gli ossi terrefatti, i panelli di rame argentifero solfatato per terrefazione, la polpa saccherina della barbabietola, ecc.

Primamente si operò la concentrazione metodica, facendo discendere il solvente per un piano inclinato e tenendo il solido da esaurire in casse pertugiate, e che era di tempo in tempo fatto salire verso la sorgente del liquido. Le cose erano disposte in modo che questo cominciava ad aggredire i pezzi esausti in parte e li spogliava compiutamente di quanto trovava di solubile, indi nel discendere, ed abbattendosi in altri meno esausti, si arricchiva del principio solubile, onde giveva in istato di saturazione o quasi. Negli ultimi anni fu perfezionato il processo, così si lasciò immobile il solido da spogliare, e si mutò di continuo il punto di scaturigine del solvente, facendolo avvicinare sempre più verso la parte rimasta più esaurita e condecendolo ad uscire dal lato in cui era la meno spogliata. Per tale disposizione i tini o trughi di esaurimento sono ad un medesimo piano, e comunicano fra di loro metodicamente, portando per quest'effetto quattro tubi o condotti, da chiudere od aprire secondo le occorrenze. De' quali tubi il primo conduce in alto del tino il liquido, già contenente sostanza solubile e derivante dal basso del tino precedente in cui la materia è esausta in parte, il secondo piglia dal fondo il liquido, già divenuto più carico, più denso, e lo porta nell'alto del terzo tino, in cui è materia meno spoglia anche di quella del secondo, il terzo getta solvente puro nel tino allorchè dopo il passaggio dei liquidi di meno in meno carichi, la materia trovasi pressochè esausta, e dev'essere attraversata per la prima dal liquido in circolazione. I tre tubi stanno poi chiusi quando si toglie la materia spoglia affatto e la si sostituisce materia nuova. Finalmente il quarto tubo fa l'ufficio di un sifone pel vuotamento, e lascia sgorgare il liquido saturo, e nel caso in cui il tino sia l'ultimo dei quattro, ivi il solvente si arricchisce fino a saturazione di ciò di cui si può impadronire sulla materia non peranco tocca.

CONCHIGLIE (*chim. gen.*). — Le conchiglie constano in massima parte di carbonato di calce non fosfato o solfato della stessa base o materia organica in tenui quantità, e con essi, pure in tenue quantità, carbonato di magnesia ed ossido di ferro. Noi riporteremo le analisi di parecchie di esse, quali si raccolgono dagli autori.

Conchiglie delle ostriche, parte esterna (John).

Carbonato di calce	87
Materia estraneo insolubile nell'acqua	10
— solubile nell'acqua, sale marino, tracce di fosfato di calce, ferro e manganese	3
	100

Conchiglie delle ostriche (Buchholz e Brandes).

Materia albuminosa	0,5
Calce	54,1
Acido carbonico	44,5
Fosfato di calce	1,2
Allumina	0,2
Eccedenza	0,5
	101,0

Conchiglie delle perle (Merat Guillot).

Carbonato di calce	66,0
Materia organica	2,5
Acqua e perdita	35,5
	100,0

Conchiglie di ostriche, del pecten glaber, della Venere vivente (Marcel de Serres e Figuier)

	Ostrea esculenta dal Medit. (a)	Pecten glaber	Venere
Materia animale	3,9	3,0	3,0
Carbonato di calce	93,0	96,0	96,7
— magnesia	0,3	traccie	traccie
Ossido di ferro	traccie	traccie	traccie
Solfato di calce	1,4	0,7	0,3
Fosfato di calce	0,5	0,3	0,1
	100,0	100,0	100,0

	Pettencolo glacimero ed a fiamme, vivente (*pecten* morm.)	Cardio tubercolato vivente
Materia animale	2,4	2,0
Carbonato di calce	97,2	97,0
— di magnesia	traccie	traccie
Ossido di ferro	»	traccie
Solfato di calce	0,4	0,2
	100,0	100,0

Osso di seppia (John)

Carbonato di calce con piccole quantità di fosfato dello stesso	85
Materia animale	11
Acqua e tenui proporzioni di magnesia	4
	100

Ossi calcari delle pennatole (Fremy).

Fosfato di calce	23,70	16,00
Carbonato di calce	44,26	53,57
Materia organ. solubile negli acidi	15,64	19,33
— insolub. negli acidi	16,40	11,10
	100,00	100,00

Incenerendoli lasciarono quantità variabili di ceneri

Pennatola spinosa	40,0	per 100
— *grisea*	31,2	»
— *phosphorea*	45,2	»
Altra specie della penn. *phosphorea*	48,0	»

(a) L'analisi di questa conchiglia si riferisce alla parte interna di essa. Le parti grigie esterne, più ricche di materia animale, furono separate.

Gli ossi calcari delle pennatole differiscono adunque notevolmente dalle conchiglie in quanto alla composizione, ed hanno piuttosto una certa somiglianza cogli ossi dei vertebrati, poichè contengono, come quelli, fosfato e carbonato di calce e una materia organica, e il fosfato è in proporzione piuttosto discreta. Ma differiscono puranco dagli ossi dei vertebrati perchè il carbonato vi abbonda più che negli ossi, e la materia organica è diversa dal a ossina, dacchè, come si vede, per una parte è insolubile negli acidi.

La maggior parte delle madrepore sono ricchissime di carbonato di calce. Nelle conchiglie la materia organica colorante che vi è contenuta è azotata, gli acidi la distruggono immediatamente, e così un calore non molto elevato. È identica con quella rossa del corallo. In certe specie si riscontra una sostanza speciale che fu detta *conchiolina* (*vedi*), la quale fu studiata da Fremy.

CONCHIGLIE FOSSILI (*chim. gen.*). — Marcel de Serres e Figuier, affine di conoscere quali differenze passino tra le conchiglie viventi e le fossili, ne raccolsero di viventi e di uguali appartenenti al terreno terziario o petrificate nel bacino del Mediterraneo, e ne istituirono le analisi, ponendo poi in confronto i risultati ottenuti. In CONCHIGLIE riportammo i dati conseguiti dai due chimici mentovati sulle viventi; qui riferiremo quelli a cui riuscirono colle fossili.

Dal detto confronto apparisce come nelle fossili sia scomparsa buona parte della materia organica, ma come poca variazione si abbia per componenti minerali.

	Ostrea esculenta petrificata nel Mediterr.	*Ostrea* che somiglia assai all'*esculenta* dei terreni terziari superiori marini (pliocene)
Materia animale	1,0	0,8
Carbonato di calce	96,8	96,5
— di magnesia	0,1	1,4
Ossido di ferro	1,4	0,8
Solfato di calce	0,7	0,5
	100,0	100,0

	Pecten glaber petrificato nel Mediterraneo	*Pecten* dei terreni terziari marini superiori (pliocene)
Materia animale	0,9	0,7
Carbonato di calce	97,3	96,7
— di magnesia	0,8	0,4
Ossido di ferro	0,5	1,4
Solfato di calce	0,5	0,8
	100,0	100,0

	Pectunculus glicimeris ed *a fumone* petrificato nel Mediterraneo	*Pectunculus pelicanus* dei terreni terziari marini superiori (pliocene)
Materia animale	0,7	0,8
Carbonato di calce	99,0	98,4
— di magnesia	traccie	traccie
Ossido di ferro	traccie	0,4
Solfato di calce	0,3	0,4
	100,0	100,0

	Cardium tuberculatum petrificato dei Mediterr	Carbo dei terreni terziari superiori marini
Materia animale	0,8	0,5
Carbonato di calce	98,7	98,8
— di magnesia	traccie	0,1
Ossido di ferro	traccie	0,3
Solfato di calce	0,5	0,3
	100,0	100,0

Venus senilis bruna dei terreni terziarii marini superiori (pliocene).

Materia animale	1,0
Carbonato di calce	97,9
— di magnesia	traccie
Ossido di ferro	0,5
Solfato di calce	0,6
	100,0

È degno di considerare come il fosfato di calce fosse scomparso da tutti gli esemplari analizzati, e cresciuto il carbonato della stessa base.

CONCHIGLIE PROFUMATE (*prof.*). — Si raccolgono certe conchiglie a spirale, che abbondano sulle spiagge dell'Adriatico, presso Venezia, e nelle isole della Grecia, si fanno prima forbendole con acido cloridrico diluito per loro trasfondere un lustro perlaceo, e poi si immergono in una mescolanza di 500 grammi di essenza di bergamotto, 25 gr. di essenza di legno di santalo, 56 gr. di essenza di lavanda, 56 gr. di essenza di legno di rosa, con 2 gr. di zibetto e 3 o 4 gr. di muschio, e poscia che ne siano imbevute, si pongono a seccare e si vendono per rendere profumate le cassettine da lavoro, le cassettine da guanti e simili cose.

CONCHININA (*chim. gen.*) — È la *chinidina* di Pasteur (vedi questo vol., pag. 258), detta anche *potassa*, *chinoidina cristallizzata*, e *cincolina*. Il nome di conchinina fu proposto da Hesse, ultimo tra i chimici a studiarla. In questo luogo daremo il metodo di preparazione preferito da Hesse, ed i risultati delle sue osservazioni sui caratteri fisici e chimici della stessa, per quanto differiscano da quelli che furono indicati da Pasteur, Stenhouse ed altri.

Hesse si valse, per ottenerla, della chinoidina, come il De Vry, la agitò con otto volte il peso di etere, decantò, distillò l'etere e ne sciolse il residuo nell'acido solforico diluito, che poscia neutralizzò coll'ammoniaca a caldo, aggiungendo del sale di Saignette fino a cessazione del precipitato cristallino che si forma. Si separa il precipitato, si lava con soluzione diluita del sale di Saignette, si scolora col carbone animale il liquido feltrato, si feltra, si scalda, e caldo ancora si tratta con soluzione d'ioduro di potassio. Il liquido nel raffreddare s'intorbida e depone dell'iodidrato di chinidina o conchinina in polvere cristallina. L'ioduro di potassio deve essere in soluzione diluita, poichè, nel caso opposto, si deporrebbe una massa resinosa. Si ripiglia con ammoniaca il precipitato, e così rendesi libero l'alcaloide, il quale deve poi essere disciolto nell'acido acetico, riprecipitato con ammoniaca e ricristallizzato dall'alcole.

La chinidina o conchinina si separa dal liquore alcoolico in grossi prismi quadrati e splendenti, efflorescenti all'aria. La soluzione alcoolica può produrre il fenomeno della soprassaturazione, e perciò cristallizzare in forma di sottili aghetti allorquando si dibatte, come fa quando si diluisce con acqua. Può anche aversi cristallizzata dalla soluzione acquosa.

Per la solubilità nell'etere sta fra la chinina e la cinconina. Una parte di essa, a 15°, ha bisogno di 2000 parti di acqua per discioglierci, di 35 parti di etere a 10°, di 22 dello stesso e di 26 di alcole di 80 cent. a 20°. È solubile eziandio nella benzina, nel cloroformio e nel solfuro di carbonio. Si fonde a 168°, e si concreta in massa cristallina nel raffreddare. A temperatura più elevata si decompone, senza che formisca un sublimato, come fa la pitaina del Peretti.

Col cloro e l'ammoniaca dà un colore verde cupo. In soluzione acquosa acida è fluorescente. Scaldata a 100° coll'acido solforico diluito, si modifica, e ingenera un sale solubile ed incristallizzabile coll'acido solfidrico.

Quando è precipitata da una soluzione acquosa e di ottissima del suo cloridrato, da prima apparisce amorfa, poi si trasforma a poco a poco in cristallini, fusibili al di sotto di 100° e molto efflorescenti. Per lo contrario, i cristalli deposti dall'alcole si fondono a 120°, e perdono tutta la loro acqua di cristallizzazione a detta temperatura: essi ne contengono 5 atomi, di cui perdono due all'aria libera. Sembra adunque che formi parecchi idrati.

Il *cloridrato neutro* è in lunghi prismi setacei,

solubili nell'alcole e nell'acqua bollente, pochissimo nell'etere. A 10°, una parte si discioglie in 62,2 di acqua.

L'*idrato acido* fu sempre ottenuto da Henze in bei prismi di un giallo d'oro dal solfato acido dell'alcaloide trattato coll'iodure di potassio. È discretamente solubile nell'acqua bollente e nell'alcole, a 120° non si fonde, ma imbrunisce; all'aria umida riprende il colore primitivo.

Nitrato, $C^{36}H^{24}Az^2O^4,AzHO^6$. — È in prismi brevi ed aridi, solubili in 85 p. di acqua a 15°.

Solfato neutro. — Henze gli assegna la formola $(C^{36}H^{24}Az^2O^4)^2,S^2H^2O^8,2H^2O$. È in prismi delicati e incolori, non efflorescenti. A 10° si scioglie per una parte in 106 parti di acqua, è pochissimo solubile nell'etere.

Si rinviene in commercio col nome di *solfato di chinidina*, e se ne valgono per falsificare il solfato di chinina, dacchè costa meno.

Il *solfato acido* ha per formola

$$C^{36}H^{24}Az^2O^4,SH^2O^8,4H^2O.$$

È in lunghi prismi incolori, solubili in 8,7 parti di acqua a 10°.

Ipocolfite, $(C^{36}H^{24}Az^2O^4)^2,S^2H^2O^4,2H^2O$. — Si forma per doppia decomposizione ed è in prismetti splendenti, solubili in 415 p. di acqua a 10°.

Fosfato acido, $C^{36}H^{24}Az^2O^4,H^3PhO^8$. — Prismi quadrangolari aridi, poco solubili nell'alcole, solubili in 131 p. di acqua a 10°.

Tartrato neutro. $C^{36}H^{24}Az^2O^4,C^8H^4O^{12},H^2O$. — Prismi delicati, solubili in 38,8 p. di acqua a 15°.

Bitartrato, $C^{36}H^{24}Az^2O^4,C^8H^6O^{12},2H^2O$. — Prismetti pertinei, fusibili verso i 100° in massa gialla, solubili in 1000 p. di acqua a 10°.

Tartrato di cinchonina e d'antimonio. — Oltre al metodo di Strohmann, per ottenerlo Henze si valse di una soluzione calda di emetico e di un sale neutro dell'alcaloide. Cristallizza in lunghi aghi setacei, solubili in 540 p. di acqua a 20°. Contengono $4H^2O$, che perdono a 100°.

Succinato $(C^{36}H^{24}Az^2O^4)^2,C^8H^6O^8,2H^2O$. — Prismi bianchi delicatissimi, fusibili al di sotto di 100°, perdendo l'acqua di cristallizzazione. Sono insolubili nell'etere, solubilissimi nell'alcole. A 10° si scioglie in 41,5 p. di acqua.

Ferrocianidrato. — Si ha in bei prismi di un giallo d'oro con soluzioni diluite e calde. Colle soluzioni concentrate è un precipitato giallo.

CONCHIOLINA (*chim. zool.*). — Sostanza che il Fremy rinvenne nella conchiglia di certi molluschi, e che somiglia alla chertina ed all'epidermosa, dalle quali è anche poco dissimile per la composizione. Dà analisi, fatte in media 10 per 100 di carbonio, 6 d'idrogeno, 16,5 di azoto.

È insolubile nell'acqua, e quando vi si fa bollire non ingrassa gelatina, neppure operando in autoclave. È insolubile nell'alcole, nell'etere, nell'acido acetico, negli acidi minerali diluiti e nella lessiva di potassa.

CONCIA (*chim. tecn.*). — La maggior parte dei composti che costituiscono gli esseri organizzati, quando, sottratti all'influenza arcana della vita, sono abbandonati a se stessi ed a l'azione degli agenti fisico-chimici, non tardano a modificarsi profondamente e nell'aspetto e nelle proprietà e nella composizione. I cambiamenti che subiscono i corpi organizzati si succedono più o meno rapidamente e proseguono fino al punto in cui i nuovi composti quindi formati si trovano in armonia col mondo esteriore.

In queste mutazioni successive la materia organizzata generalmente si semplifica, si mineralizza, per così dire, perdendo ne' nuovi stati fino a che non varino sensibilmente le condizioni in seno alle quali si è prodotta; ma vengano a cambiare in un certo limite le condizioni, e tosto la materia si muterà in modi varii assumendo altre forme e mutando di composizione fino a che, soddisfatte le nuove affinità, non ristabilite l'equilibrio fra le varie forze operanti.

Si abbandoni a sè alla temperatura di 20 a 30° nel all'azione dell'aria un tessuto ed un liquido animale, carne, pelle, sangue, latte, chiara d'uova, un succo vegetale, queste diverse materie si alterano ed arrivano per trasformazioni successive, dette putrefazione o fermentazione, allo stato di sali ammoniacali, di solfuri, fosfuri e carburi d'idrogeno, di alcole, di gliceri e di acido acetico, butirrico, succinico, lacterico, ecc. ed infine in ossidi e sali metallici, in acqua e acido carbonico, nel quale ultimo stato ridotti possono rimanere sostando che, rientrati sotto il dominio della vita, si riuniscono in gruppi più complessi, riacquistano nuovamente a costituire l'organismo vegetale ed animale con quelle composizioni e quelle forme che meglio rispondono alle funzioni speciali dell'essere organizzato vivente.

L'uomo spettatore di queste trasformazioni, prima ancora di completamente conoscerle dovè avere cercato d'arrestarle o dirigerle nel senso che reputava più utile a se medesimo, ora indagando il modo di conservarle intatte colla loro forma e con alcune almeno delle principali loro proprietà, e tal altra volta studiando di modificare fino ad un certo punto ed in una data direzione i corpi che lo circondavano; quindi la preparazione e conservazione dei legni e dei tessuti affine di preservarli il più che fosse possibile da alterazioni, quindi le immunizzazioni ed imbalsamazioni de' cadaveri per impedirne la putrefazione e lo sfacelo, quindi la concia delle pelli, la conservazione delle carne, delle uova, del latte mediante diversi metodi, come l'abbassamento di temperatura, l'uso di agenti antisettici e di astringenti,

la formaldeide, i bitumi, l'acido fenico, nell'olio di vario (solo marino allume), l'alcole, l'acido acetico, certi sughi vegetali, oppure colla esclusione dell'aria facendo il vuoto, ovvero coprendo la materia d'una strato protettore (olio, acqua di calce, acqua di zucchero).

Nell'applicazione di questi diversi principi e nell'uso di varie sostanze che abbiamo ora menzionato non si è fatto che imitare ciò che succede naturalmente. Alcuni metodi non sono che il risultato dell'osservazione: così, scoprendo dei corpi conservati nel ghiaccio da lunga tempo, si è dovuto concludere che col ghiaccio, cioè col freddo si poteva conservare la carne ed i liquidi animali. Vedendone altri conservati nei residui d'evaporazione dell'acqua marina o dal fumo, si è tenuto a metodi di salatura e di affumicamento, e d'altra parte osservando vedute come pelli e tessuti si serbassero inalterati sia coperti di fogliame e rami di certi alberi, ovvero nell'acqua in cui stettero infusi alcune specie di frutti, come le ghiande e le cupule di certe leguminose, si ne trasse la conseguenza che col mezzo degli estratti di varie piante si potessero preservare e conciare le pelli.

La concia presa nel più lato senso della parola, ha per noi il significato di trattare e preparare le materie organizzate per modo che mentre possano maggiormente resistere all'azione degli agenti esteriori, servano meglio ai bisogni della vita.

Si preparano, si conciano e si tingono le materie elementari di cui sono composti i pelli, le lane, le fibre tessili, i tessuti vegetali al per dar loro maggior attitudine alla tintura come per accrescere la loro resistenza all'azione dell'aria e dell'acqua. Tale è il caso delle gomene, delle reti e delle tele da vela.

Si conciano e si preparano i legni che devono servire come materiali di fabbrica, si conciano i legni bianchi e leggeri per consolidare loro la resistenza e fino ad un certo punto si decorati dei legni duri e pesanti i quali devono in gran parte la loro durevolezza maggiore alle materie concianti interposte e combinate nel tessuto. (1)

In un significato più restretto la parola concia si riferisce alle pelli e più particolarmente si applica a quel caso in cui le pelli medesime, oltre il conservarsi più facilmente, acquista, per la preparazione subita, quella pieghevolezza ed attitudine che abbiamo di diversi usi a cui si adopera nei lavori di calzoleria, di valigeria, di sellaria e finimenti.

Le materie che, mentre servono a conservare più lungamente le pelli sono atte a comunicare loro le qualità che le fanno proprie ai diversi usi industriali, presentano generalmente alcuni caratteri, la maggior parte dei quali sono quei medesimi delle così dette materie astringenti, cioè hanno sapore aspro, acerbo, amarognolo, alcune sono dolciastre e stitiche, qualche cosa come il sapore dell'inchiostro; coagulano e precipitano le materie albuminoidi (sotto ALBUMINOIDI solubili nell'acqua come la gelatina e l'albumina, corrugano ed intorpidiscono le materie albuminoidi insolubili per esempio, la fibrina ed i tessuti di cui sono costituite le pelli fresche o crude; infine molte precipitano gli alcaloidi, per esempio, alcuni ossidi metallici e le infusioni di parenchima amaro, foglie e frutti. Le materie concianti vegetali annerescono e precipitano coi sali di ferro, imbruniscono per azione simultanea degli alcali e dell'aria.

Uno dei fenomeni più apparenti e che serve a caratterizzare maggiormente la concia delle pelli è quello che invece di un tessuto facilmente alterabile, che si indurisce perdendo l'acqua di imbibizione, per modo da presentare quell'aspetto e quel tocco che ha la cartapecora o pergamena, si ottiene una materia che si altera difficilmente, che anche umettata si conserva morbida e pieghevole, acquistando una certa resistenza ed elasticità che non avea dapprima.

In verità di quale azione la pelle mista assume le sue proprietà? Quali cambiamenti si operarono pel contatto delle materie concianti? In altri termini, in che consiste il fenomeno della concia?

Nello stato attuale delle cognizioni è difficile rispondere in modo definitivo, e noi, abbiamo cultori speciali e pratici dell'industria di cui qui si discorre, preferiamo di dire che molte sono tuttora le cose ignote, che procediamo incerti, che mai conosciamo fin qui le cause tutte che influiscono sul fenomeno, piuttosto che asserire in modo assoluto come in fiorire taluni, che la concia debba considerarsi semplicemente come un azione fisica. Quando uomini di una certa autorità, meritamente acquistata per alcuni generi di studi, affermano anche in altre discipline che non sono od non così lontane, che tale o tal altro fenomeno lo si deve interpretare di questa o di quella maniera i pubblici specialmente di coloro che sono pigri di esame o sospetti per età giovanile, non domanda di meglio che accettare o credere le altrui affermazioni, tanto più se non fatte in modo apparentemente a caso.

Intanto a questi pronunciati che hanno l'apparenza di venire dall'alto, gli studi si avvicinano e si fortificano, più non si sa o non si pensa d'attribuire

(1) È un fatto che i pavimenti, i ponti ed i tetti delle concerie di pelli, sovente costruiti con legni di pioppo ed altri di minor grado, si conservano sovente più che non li potrebbero se adoperati in altri usi; ciò a parer nostro è dovuto alla concia che subiscono i legni, come pure spiegheremo la durata dei pali di castagno, ed altri consimili materie concianti. (A.)

nuove indagini (1), e per qualche tempo non si fa più altro che sforzare i fatti ad adattarsi ai principii stabiliti, se questi non si pongono se alcuno insorge contro alla pretesa autorità si dirà che i fatti contrari vennero male osservati, che si deve credere perchè l'ha detto il tale. Quanto a noi l'abbiamo già fatto sentire in altre occasioni, in fatto di scienze naturali e soprattutto in cose di tecnologia non riconosciamo altra autorità che quella che si fonda sull'osservazione e su ben condotte esperienze.

Avvegnachè la concia sia da considerarsi come una delle arti più utili e più antiche, tuttavia bisogna pur dire che essa è una di quelle che meno attirarono l'attenzione degli scienziati, e, cosa singolare sulla stessa trascuratezza con trattarono altre arti umili e di prima importanza, quali sono la pentolatura, la vinificazione e la preparazione delle materie tintorie, forse le trovarono troppo volgari, troppo vicine a loro, forse successe qui quel che si avvera per un paese, per una città di cui le maggiori curiosità e le cose più interessanti sono ignorate da coloro che vi dimorano continuamente.

Chi non sia troppo arrischiato la nostra asserzione, basta paragonare le vaste attinie delle cognizioni sulla concia delle pelli con quelle che si possedono relativamente ai colori derivati dal catrame, industria affatto moderna.

Riservandoci di ritornare altrove in modo più completo sull'argomento della concia, cioè dopo aver trattato delle pelli e specialmente delle loro proprietà, composizione e dei varii procedimenti di concia e di ridurzione, crediamo per adesso che qui ci si porga occasione di dire qualche cosa intorno alle principali teorie messe innanzi dai pochi che si occuparono della questione.

Gli uni ritengono che la concia sia un semplice effetto di adesione, per altri invece sarebbe il risultato di una combinazione chimica. Noi abbiamo molto di credere che qui, come per la tintura, si siano ragioni in favore dell'uno e dell'altro sistema. A nostro modo di vedere, le pelli possono conciarsi per azione meccanica, per azione chimica, ed ancora per azione mista, cioè fisico-chimica.

Le opposte conclusioni a cui arrivarono gli uni e gli altri derivarono probabilmente da ciò che, avvertendo alcuni fatti, quali potevano avvalorare l'uno o l'altro sistema, pretesero con viste esclusive di generalizzare dei fatti non bene interpretati, nè corroborati da osservazioni speciali e decisive, in una parola, presero la parte pel tutto, da quel che videro dedussero troppo presto quel che non avevano bene veduto e studiato.

Ammettiamo che ogni sostanza capace di rendere le pelli meno alterabile e più propria a certi usi può considerarsi come una materia conciante, non equivale a dire con parecchi chimici e tecnologi che la concia sia costantemente una combinazione chimica, la stessa causa, come abbiamo già detto, produce sempre i medesimi effetti, ma effetti medesimi possono essere generati da cause ben differenti. I corpi grassi, gli olii sbattuti con acqua ed applicati sulla pelle secca, ovvero messi senz'acqua su di una pelle che se ne imbevuta, sono assorbiti dalla pelle medesima, che perdendo l'acqua ritiene il corpo grasso, il quale, oltre ad agire come elemento conservatore, rammorbidisce al tessuto la pieghevolezza che si pregia nelle pelli così detto scamosciate o di dante.

Malgrado che la pelle sia conciata, chi potrà dire nel senso che il corpo grasso abbia formato con essa una vera combinazione chimica, e non si potrebbe da considerare come una semplice imbibizione, paragonabile a quella che l'olio fa colla carta da scrivere, che rende trasparente, somigliante a quella che l'acqua produce coi tessuti, coi mattoni e coi ruvidi, che si irrigidiscono inzuppandosi; nonchè al caoutchouc, nel quale ad una materia assai flessibile è associata una materia meno dura che per sè sola non sarebbe elastica?

In questa sorta di concia la materia grassa si interpone meccanicamente tra le fibre che costituiscono il tessuto e loro aderisce diminuendo la loro adesione reciproca, come ciò succede per la natura naturale e artificiale delle lane e dei peli. In questo caso si ha un effetto di concia per cui la pelle diventa meno alterabile e più morbida, più impenetrabile dall'acqua, ma non si ha una vera combinazione chimica, una modificazione profonda della materia. Il corpo grasso si potrà facilmente separare con metodi valevoli a disgiungerlo dalle materie che lo producono e lo contengono naturalmente, cioè colla pressione, calore e corpi assorbenti, con solventi dei corpi grassi (etere, benzina, solfuro di carbonio) e con liquidi alcalini e saponificanti.

Nessuna maraviglia dunque se il corpo grasso non si unisce in proporzioni definite, se non si idroppia o si modifica in contatto della pelle a lo stato naturale (2), ma che si applichi direttamente per fermare,

(1) Potremmo riferire qui diverse brani tolti da alcune delle più recenti opere che trattano in qualche pagina della concia in cui si dice che ormai non solo i principii per cui la concia si deve unicamente considerare come un'azione meccanica (3).

(2) Le materie grasse neutre possono decomporsi, quando si smorchiano le pelli nuove e così si abbiano dinanzi ad una specie di fermentazione che talora si avvicina coll'aggiunta di farina ad altre sostanze molto fermentabili. (4)

e per mezzo dell'acqua, ed essere mediante solventi appropriati.

La resina ed il caoutchouc si comportano d'una maniera analoga.

Non ci pare poi che si possa invocare in appoggio della teoria chimica la resistenza che la pelle così detta semiconciata oppone alle lavature fatte con acqua anche acidulata, protette come sono dai corpi grassi che le investono; se fibre costituenti la pelle non si sciolgono che difficilmente nell'acqua, la quale a mala pena arriva a bagnarle. Ma se trattiamo invece con un veicolo capace di sciogliere il corpo grasso che le investe, ed allora esse, liberatesi, potranno riprendere i caratteri di pelle cruda o non conciata, e morire con altre materie concianti, ovvero sciogliersi nell'acqua calda passando allo stato di gelatina.

Ciò che abbiamo detto per la concia coi corpi grassi si può ripetere fino ad un certo punto per la concia coi sali metallici, come l'allume, il solfato ed il cloruro di ferro, o il cloridrato di sesquiossido di cromo. Questi sali si conoscono al tempo e prendono una specie di concia, che è quella che diceva in allora sugarlo e pelle da guanti, che generalmente si pratica coll'allume, ma che potrebbe pure ottenersi cogli altri sali ora menzionati.

La pelle conciata in allora, lavata con acqua, si dissolve, e assai più prontamente che quelle conciate coi corpi grassi, le quali resistono fino ad un certo punto alle lavature. Il sale metallico passa nell'acqua fredda e la pelle rimane allo stato primitivo. Se si la bollire la pelle medesima, si converte in gelatina. Le conseguenze che si possono trarre da questi fatti sono, che non si devono lavare le pelli in allora, che non si può con esse eseguire dei lavori che abbiano da essere sottoposti all'azione dell'acqua, esempio, per calzature, per tende, coperte di vetture, ecc., che sarà possibile di venire ad una altra materia la allora, che si potrà sempre trarre partito delle pelli in allora a due loro usagi per forme colla.

Un'altra conseguenza che si può dedurre dalle operazioni accennate ella è, che i sali metallici, come l'allume, non fanno probabilmente che aderire alla pelle, senza subire nè far subire cambiamenti chimici al tessuto a cui vengono applicati, ciò che avvalora quest'ultima supposizione è, che l'allume non cambia di composizione e non si unisce in proporzioni costanti colla pelle (1).

Nella maggior parte dei metodi di concia che abbiamo indicati si osserva, che negli uni la materia conciante è in soluzione nell'acqua e conserva la sua solubilità dopo essere deposta sulla pelle, ed allora potrà produrre la concia, ma questa scomparire per semplice lavatura. Tale è il caso della concia delle pelli in allora coll'alcole. In altri la materia conciante è insolubile nell'acqua e si è fatta a penetrare meccanicamente in lungo di questa con una gualcatura, ovvero si è introdotta nella pelle sciogliendola prima in un dato veicolo (esempio: corpi grassi sciolti nell'alcole), il quale evaporandosi lascia interposto il corpo insolubile nell'acqua. Questi due rami di concia, e specialmente l'ultimo, possono essere spiegati col principio dell'azione meccanica, e così quella dell'introduzione di altri corpi grassi e resinosi nelle pelle, ecc. Non così facilmente può spiegarsi la concia per precipitazione di un sale insolubile, come un sapone metallico in presenza della pelle. Questa maniera di concia può in certo modo paragonarsi alla tintura per doppia decomposizione, la quale si qualifica generalmente come tintura per affinità od impregnazione chimica.

Quanto alla concia col acido picrico, il mio sì pure dubbio, però, se ci facciamo a studiare il fenomeno colle conoscenze della chimica applicata alla tintura, siamo quasi indotti a ritenere questa concia come un risultato delle affinità, ed almeno vi devono concorrere insieme l'adesione e l'affinità chimica.

Le operazioni fatte coll'allume si possono ripetere con altri sali e specialmente quelli di sesquiossido di ferro, di cromo e di manganese, i risultati sono somiglianti alle altre conce dello stesso genere, si potrebbero ottenere con sali di mercurio e di antimonio.

Quando si fanno insieme concorrere l'azione delle due sorta di materie concianti che abbiamo accennate, quella cioè delle materie grasse e dei sali metallici (esempio: l'allume e successivamente l'olio di oliva ed il sego), la pelle conciata che si ottiene resisterà assai più alle lavature ed alle alterazioni di quella che avrebbe fatta se preparata con una sola di queste sostanze. La resistenza potrà essere anche maggiore se il corpo grasso può formare con uno dei componenti un composto insolubile, un sapone metallico quale si può avere mediante impregnazione successiva della pelle, prima in un bagno acquoso ad alcalino di sale metallico (allume, cloruro di ferro, di cromo), poscia in un secondo fatto con sapone alcalino (stearato, margarato, oleato di soda o di

(1) Con queste parole non pretendiamo dire in modo assoluto che la concia delle pelli coll'allume debba considerarsi come una semplice adesione. Se il tessuto rimane inalterato, può darsi che abbia formato una combinazione poco stabile che si deve in contatto dell'acqua, il non lasciarsi allo stato di sal basico dell'allume non ci deve sorprendere: conosciuto come si preparano diversi sali doppi e come gli acidi si combinano integralmente agli alcaloidi, senza che vi sia eliminazione di acqua. (Armandon).

potenza? Si forma qui tra le fibre della pelle, come si formerebbe tra le fibre tessili lana seta cotone una sostanza, ossia un margarato di allumina di ferro, ecc., i quali isolano le fibre medesime e di più per la loro insolubilità le proteggono dall'acqua come una vernice e loro impediscono di conservamento antidoto di guisa che la pelle, invece di rinventare rigida dopo lavatura o asciugamento, si mantiene pieghevole e morbida.

Egli è su questo fatto che si fonda il nuovo metodo pratico della concia dei cuoi proposto da quell'illustre tecnologo che è il Knapp, e di cui tratteremo in particolare ritorno nella Pelli e Cuoi, § *Procedimenti diversi per la concia*.

Una sostanza somigliante a quella dei saponi metallici si potrebbe ottenere nei cuoiai metallici imbevendo prima la pelle di un tannato alcalino (solubile nella potassa o nella soda) e passando in seguito in un bagno di allume o di altro sale metallico.

Certe materie vegetali trattate con acidi producono corpi che hanno la proprietà di conciare le pelli a somiglianza delle materie concianti vegetali, e da alcuni vennero detti *tannini artificiali*. Tale si è il tannino artificiale di Chevreul (1), e l'acido picrico, il quale può essere prodotto dall'azione dell'acido nitrico su diverse materie organiche e dall'acido fenico può esso pure conciare le pelli. Se adoperi la soluzione alcoolica ovvero acquosa nel corpo. Non dice esso, ma può specialmente nel secondo, l'acido picrico in minore in data quantità colla pelle e la concia, intanto la soluzione contiene proporzionalmente meno di acido picrico. Pare adunque che la pelle abbia contratta una certa affinità per l'acido medesimo, per formare sopra di sé sottraendolo dall'acqua alla quale non lo abbandona facilmente per ripetute lavature. Se nello stesso bagno si immerge una stoffa di cotone o di uno schiarcatto, questa non hanno che sottrapparsi del liquido giallo senza trattenerne e tanto che spremendo la stoffa nel cotone e sciacquandola nell'acqua non si rimane più traccia di materia colorante nelle stesse condizioni la seta e la lana si comportano in modo permanente come la pelle. Vi è adunque una diversa affinità, o piuttosto che si voglia dire, tra queste varie qualità di tessuto e l'acido picrico (2).

È vero che la quantità di acido che si combina colle pelle possono variare colla qualità e quantità del solvente che si adopera che in soluzione acquosa si fissa in maggior quantità che non quando impiega in soluzione alcoolica ma non abbiamo noi una quantità di casi in cui il composto che si produce pel contatto di due corpi dinanzi varia di composizione col variare del solvente e del grado di concentrazione delle singole soluzioni? D'altra parte, perchè si ammetterà colla maggior parte dei chimici che vi sarà una combinazione tra l'acido picrico e la stoffa di lana o di seta, e non si potrà ammettere che semplice aderenza meccanica tra acido picrico e quella stoffa che può specialmente si distingue col nome di pelle, in cui l'azione risulta forse più intima più stabile, ed in cui oltre al fenomeno visibile di tintura, si aggiunge l'effetto di concia?

Quando si trattasse di un corpo insolubile nell'acqua, minutamente diviso e sospeso nella medesima, come l'oltremare, il sesquiossido di ferro, il picrato od il cromato di piombo si comprende facilmente come il tessuto che vi si immerge se si colora, non possa essere considerato che operato per un semplice effetto di adesione e così si potrebbe dire di un corpo solido solubile nell'alcole, nella benzina ed altro ma insolubile nell'acqua. Nella stoffa posta nel primo bagno e poi nell'acqua si precipiterà il corpo insolubile in istato solido. Questa precipitazione potrà farsi indipendentemente dalla stoffa in un bicchiere nel quale si lasciano versare le due soluzioni, ma, lo ripetiamo, la cosa è ben diversa quando il tessuto fissa per verità proprio il solido sciolto nel liquido e per modo che una volta fissato non si può sciogliere nel liquido medesimo.

Se ammettiamo che la concia nell'alcole sui corpi grassi e, fino ad un certo punto, quella coi sali metallici può ridursi ad un azione meccanica se ammettiamo ancora per certi corpi come l'acido picrico, non possiamo far a meno che respingere la teoria meccanica messa innanzi da Knapp, riguardo alle conciate colle materie concianti vegetali che contengono certe sorta di tannino può essere associato con diverse sostanze che talora concorrono alla tintura. A meno del carattere di formare composti ben definiti, che finora non si è loro riuscito di accertare, stante la eccessiva dei tessuti medesimi su cui si opera del resto troviamo nell'azione delle materie concianti vegetali, del tannino quasi tutte le proprietà che caratterizzano le combinazioni chimiche, a cominciare dalla sempre di esercizio che si manifesta nell'atto in cui si mettono le pelli nel bagno conciante ovvero quando si mescolano insieme tannino e gelatina, fino alle notevoli modificazioni che subiscono le materie in contatto, tali che le proprietà fisico-chimiche primitive delle pelle possono affatto scomparire, se non rimanesse la forma, e quasi farebbero credere ad una nuova materia.

(1) Il tannino artificiale od acido ellagico ed ellagicico sopra si produce generalmente per l'azione dell'acido nitrico su diverse materie, acqueo di vegetali e su gomme resine come l'assafetida, il galbanoni e su certe secrezioni animali che contengono l'acido [illegible]

(2) Su questa diversa azione ed affinità dell'acido picrico sui tessuti è fondato un metodo per distinguere la natura delle stoffe *vedi* [illegible]

Prendiamo, per esempio, ad esaminare un cuoio concciato e rifinito con vallonea, o meglio con scorza di quercia: da un tessuto molle, bianccino quando è bagnato, duro e rigido quando è secco, se n'è fatta una materia pieghevole, quasi direbbesi un legno elastico e compatto, nel quale si possono praticare chiodi, che, invece di assorbire l'acqua ed ammollirsi facilmente, la rifiuta e conserva la sua consistenza, da un corpo alterabilissimo per l'azione dell'umido e degli insetti si è ottenuta una nuova sostanza che resiste alle alterazioni dell'umido e del secco, non può attaccata dal tarlo, infine, se cambio di un tessuto che coll'ebollizione si trasformava in gelatina solubile nell'acqua, si ha una materia che può non si scioglie per l'azione protratta dell'acqua bollente, ma per essa condensata da un grado maggiore di calore, prodotto da un alta pressione.

Che più? In questo nuovo composto della materia conciante e della pelle la combinazione è sì intima, che resiste all'azione stessa di alcuni dei dissolventi più gagliardi, per esempio le soluzioni acide od alcaline, i quali alterano profondo che separare i componenti d'un cuoio conciato e rifinito per sonda.

Oltre ai fatti che già sopra si addussero, altri ne possiamo citare in appoggio del principio che sostenemo. L'infuso della scorza di quercia, del legno di castagno e quello della vallonea, abbandonato a sè per qualche tempo, massime nella state, mostra in qualche tempo un movimento di alterazione, si direbbe somigliante al moto d'una in fermentazione. D'altra parte, come sappiamo, la pelle cruda e bagnata, esposta liberamente all'azione degli agenti esterni, non tarda a putrefarsi, ebbene, se mescolano queste due materie in stato d'incipiente alterazione, e tosto si vedrà come questa si arresti. Due corpi in atto di alterazione ne hanno prodotto un terzo difficilmente alterabile. Abbiamo d'altra parte un infuso filtrato d'una materia conciante nella quale mancano coi principi tannodanti ne cui risiede particolarmente la facoltà di conciare (notiamo ora non specie di tannino) vi sia dell'acido gallico, dello zucchero, ecc., e introduca un pezzo di pelle cruda e depilata di fresco, se dopo qualche tempo si esamina il liquido coi reagenti i più caratteristici delle materie concianti, non vi si potrà più riconoscere traccia di concia, esso venne attratto chimicamente e per intero dalla pelle, dallo stato liquido è passato allo stato solido, a guisa del mercurio che si fissa sulla lamina di rame.

Sebbene la gelatina non si possa veramente considerare come la pelle, tuttavia non si può negare che per le sue reazioni non abbia con questa molta rassomiglianza, e però si possono con essa ripetere diverse delle osservazioni che abbiamo indicate, inoltre abbiamo qui l'esempio di due corpi in soluzione limpida, che mescolati producono un terzo corpo solido notevolmente diverso dal tannino e dalla gelatina.

Due obbiezioni capitali fanno colore che neguno assolutamente la combinazione chimica tra il concio vegetale e la pelle o la gelatina, la prima è questa: quando un corpo di origine organica si ma forma istologica qualsiasi, per esempio in fibre, ecc., si combina chimicamente con un altro, questa reazione succede *ordinariamente* con perdita di forma, vale a dire che il composto non ha più la forma fibrosa (Knapp). È vero che l'autore, che in altre parti del suo scritto nega recisamente ogni affinità, in questo fatto stesso, che adduce come non dia precipua per combattere l'idea della combinazione, mentre di sempre ha scritto *ordinariamente*, ben sapendo che gli si potrebbe citare prova contraria, come sarebbe, a cagion d'esempio, quella del fulmicotone nel quale, tuttochè siano sostituiti due o tre equivalenti di acido nitrico invece di altrettanti d'idrogeno, esso conserva pur tuttavia la sua struttura, l'aspetto cioè del cotone da cui deriva.

Alcuni suoi adiutori si poteva negare l'analogia di cui discorriamo, perchè si poteva dire: è vero che il fulmicotone conserva il suo aspetto primitivo, avvegnachè sia una combinazione chimica, ma non possiamo ripristinare il cotone, ciò che invece succede pel cuoio. Anzitutto abbiamo già detto come il ripristinamento del cuoio non avviene che in certi casi, ed aggiungiamo di più che ora si è trovato il modo di ricondurre il fulmicotone allo stato di cotone colla prima composizione mediante certi agenti riduttori, come il protocloruro di ferro (1).

La seconda obbiezione che si fa è la seguente: nella pelle conciata, non solo le strutture anatomiche e la forma delle fibre del tessuto fibroso rimangono intatte, ma si può dire che sono *rimpiante* cuoppate. E ciò proviene da che l'agente conciante o principio conciante fissato sulla pelle si comporta esattamente come se fosse chimicamente libero, in questo modo di fissazione si combina agevolmente con ogni altro corpo pel quale ha due affinità, quindi la facoltà di tingere in nero la pelle mediante la combinazione del tannino già fissato sulla pelle coi sali di ferro.

Per parte nostra crediamo che quest'osservazione dell'illustre tecnologo è troppo assoluta, dire che

(1) Il fulmicotone o cellulose dinitrato o trinitrato può essere ricondotta allo stato di cellulosa nelle sue proprietà chimiche, a tal fine si immerge il fulmicotone in una soluzione concentrata di protocloruro di ferro, quindi si scalda fino a bollire: per l'azione del protocloruro, l'acido nitrico cede ossigeno e si estrica il cotone bianco d'avorio. Si depone pertanto sul cotone rimasto l'ossido di ferro, il quale può essere tolto con lavature di acido cloridrico diluito. (A.).

se la pelle cuoia a a rendere) la terza che del tannino questa non è combinata, è la stessa che negare nello stesso tempo il carattere di combinazione a tutti i composti chimici i quali conservano relativamente a certi altri alcune reazioni proprie ad uno dei loro costituenti, così i cromati, e specialmente i bicromati, posseggono quasi tutti i caratteri dell'acido cromico, il colore arancione più o meno giallo, la facoltà ossidante, ecc., e così dicasi dell'acido picrico, che forma combinazioni cogli alcali ed alcali di sensibile perdere il suo colore, il suo sapore amaro, le sue facoltà detonanti; e così dei manganati e così ancora di tante altre combinazioni, delle quali molte non colorite, come i bicarbonati, conservano tutte o parte delle reazioni dell'acido combinato; e così infine dicasi dei saponi ad eccesso di acido grasso. Si potrebbero aggiungere gli esempi dei carbonato alcalino e dei sali alcalinoidi, che conservano i principali caratteri degli alcali e degli alcaloidi combinati.

E qui sarebbe il caso di ricordare diversi corpi, alcuni azoti dei quali sono naturalmente neutralizzati, e si possono con artificio neutralizzare, per esempio, l'acido citrico, l'acido acetico, le cui proprietà corrosive sull'organismo allo stato di purezza si trovano per gran parte neutralizzate da materie organiche nell'uno di limone e nell'aceto di vino, così ancora gli alcali caustici ed i loro carbonati, la cui causticità relativamente alle fibre tessili animali (lana e pelo) si trova già neutralizzata da materie organiche particolari, come nell'urina putrefatta, e nei bagni alcalini che già servirono per molte volte alla lavatura della lana nel processo del digrassamento della lana medesima, così si dica pel decrudamento della seta.

Riguardo alle obbiezioni sovente volte prodotte circa alla poca stabilità dell'azione del tannino colla pelle, ci pare già di avere in parte almeno risposto direttamente discorrendo più sopra dell'azione dell'acqua pura ed alcalinizzata su cuoi conciati colle scorze, possiamo poi aggiungere, se vuoi d'analogia, l'esempio di alcune tra le molte combinazioni conosciute che pur sono instabilissime all'azione dell'acqua, dell'aria, della luce e del semplice attrito, a fronte del composto di cuoio e pelle. Citiamo tra tanti il bisolfato di soda (1) che sciolto in certa quantità d'acqua e fatto cristallizzare, dà dei cristalli di solfato di soda, lasciando nell'acqua madre del acido solforico, l'acido solfocromico, che, messo in contatto dell'acqua, le abbandona l'acido solforico, la combinazione dell'acido solforico col picrico, acido solfopicrico, il bianco, cristallizzato che l'acqua e l'aria umida ingialliscono a causa della successiva combinazione dell'acido solforico coll'acqua che era prima combinata con l'acido picrico. Si potrebbero citare molte acque pesanti ed altri sali che perdono l'acido per ripetute lavature, e si potrebbe dire di molti sali metallici come quelli di mercurio, di bismuto, di stagno, di antimonio e di cromo, che in contatto di una certa quantità d'acqua o si scompongono in sale basico che si deposita ed in sale acido che rimane in soluzione, o talora si cambiano completamente in acido che abbandona l'acido all'acqua, per es., il borato doppio di cromo e potassio.

La stessa cosa si dovrebbe ripetere, ma in senso inverso, per certi sali ad acido grasso, come i saponi, che messi a contatto di una gran quantità di acqua, si scompongono in sale ad eccesso di acido che si precipita, ed in sale a sapone ad eccesso di alcali che rimane in soluzione.

La combinazione del cuoio colla pelle si modifica alcun poco all'aria e si fanno di color più cupo, ma più pronunziate ancora sono le alterazioni del tannino stesso cogli alcali in presenza dell'aria, non meno pronte sono quelle di certi composti metallici al minimo di ossidazione. Tali avvertimenti si manifestano talora con mutazioni di colore, per es., i sali ferrosi e manganosi, l'ossido bianco, la materia colorabile della robbia, altre volte i cambiamenti succedono con perdita di uno dei composti essi, per es., certi sali ammoniacali, alcuni di essi sono spesso cristallizzati e ben definiti, le quali si conservano inalterate se tenute in vasi chiusi, ma si scompongono per semplice esposizione all'aria, cambiando talora di colore, per es., il tagliato e sanamato di ammoniaca (2), alcuni acetati, come l'acetato di ferro e quello di allumina.

La instabilità che si rimprovera ai composti del tanno colla pelle la si incontra per molti corpi ben più spiegati quando si espongono all'azione del calore, alcuni corpi idrati diventano anidri cioè perdono l'acqua di combinazione se scaldati sono pure in presenza dell'acqua, per es., l'idrato di ossido di rame, che da azzurrognolo si fa nero, altri corpi si separano temporaneamente, come il composto del

(1) Abbiamo per la prima volta fatto conoscere questo corpo alla Società chimica di Parigi nel 1859, e successivamente ne abbiamo studiato la natura nel Bianco mercuriale. Il saggio ben conservato (Arandon).

(2) Il tagliato d'ammoniaca che abbiamo ottenuto combinando l'acido tagliato (da noi scoperto nel 1857) coll'ammoniaca cristallizza in prismi ben definiti di color porpora, si scompone all'aria lasciando l'acido di color giallo e pseudomorfo. Questi cristalli si possono conservare inalterati in un ambiente ammoniacale, così probabilmente succede pel sanamato ed altri sali di ammoniaca. (Arandon).

l'iodio coll'amido, e alcuni sali di cobalto, il bicloruro di mercurio, ecc.

Il composto del cuoio e della pelle è sensibilissimo alla luce, ma quanti altri non si modificano più prontamente per l'azione dei raggi solari, per es., i sali d'argento e di mercurio, certi cromati, cianuri? Per ebbene l'amaranto, la santonina, la resina di guaiaco, ecc.

Per alcuni corpi sappiamo che basta il semplice attrito per disturbare l'equilibrio che tenevano uniti i loro costituenti, per es., diversi fulminati, alcuni iodori e composti azotati.

In riassunto, il cuoio, massime quello conciato con materie concianti vegetali, come la scorza di quercia, presenta il più gran numero dei caratteri che si assegnano ai composti chimici, anzi molti di questi, a cui generalmente non si nega questo posto, non rimangono allo stesso grado della pelle conciata. I segni distintivi delle combinazioni. La sua caratteristica che non abbiamo finora potuto ben verificare nel cuoio, sull'essere senza contrasto classificato definitivamente fra le specie chimiche ben definite, se è la composizione costante, però la incertezza nella composizione non ci pare debba escludere decisamente la combinazione chimica. D'altronde, quanti altri composti vi sarebbero da escludere, per quali si è lungi dall'aver bene stabilita la costanza nella composizione? Non disperiamo, del resto, di eliminare quest'ultima obbiezione analizzando il composto ottenuto con pelle purgata da ogni materia estranea e con tannino e con altri principi immediati puri, messi a contatto in determinate condizioni di solventi, temperatura e quantità di materia conciabile e conciante (vedi PELLI E CUOI).

CONCIANTI MATERIE (franc. *matières tannantes*, ingl. *tanning materials*) (chim. *tecn.*). — Si è già indicato altrove (vedi CONCIA) quale è il significato più ampio che sanzioniamo al vocabolo italiano conciare, la parola corrispondente in altre lingue, ad esempio il francese *tannage* o l'inglese *tanning*, ha un senso più ristretto e significa unicamente la concia delle pelli e più propriamente quella che si ottiene colla scorza, col sommacco, colla valonea ed altre di origine vegetale. Noi qui comprenderemo col nome di materie concianti tutte quelle che oltre al conservare le pelli, loro conferiscono qualità le quali, come la elasticità e pieghevolezza, le fanno proprie ad diverse usi industriali, come sono i lavori di calzoleria, di valigeria, selleria, finimenti e cinghie per trasmissione di movimenti meccanici.

La pelle fresca od immollata nell'acqua è pieghevole, elastica, opaca e si putrefà facilmente.

Allora perde l'acqua che la imbeve, si fa dura, rigida, prende un aspetto corneo semitrasparente, pulverulento, ed è ancora molto alterabile.

La pelle conciata poi, anche dopo asciugamento si conserva pieghevole, elastica, opaca, e non si altera che difficilmente.

Le materie capaci di far subire alla pelle crude questo cambiamento, un combinandosi col tessuto in modo da far corpo con esso, ovvero aderendo e interponendosi tra le fibre del medesimo, possono essere di varia natura, cioè minerali, vegetali, animali, ed artificiali.

L'azione delle materie concianti può esercitarsi in diverse maniere: 1° interponendosi in modo permanente alle fibre che costituiscono il tessuto cutaneo, in maniera da comunicare al medesimo una certa elasticità, diminuendo la loro aderenza reciproca, ed impedendone la riunione e solidificazione in tessuto rigido, quale si pergamena o cartapecora, come operano le materie grasse e resinose.

2° Trasmutandosi in modo temporaneo cioè penetrando prima tra le fibre invece dell'acqua, e talora di qualche altra sostanza di cui erano imbevute, poi relativamente, facendo le stesse fibre parzialmente distaccate le une dalle altre. Tale è il caso dell'acido e di altri spiriti ed essenze.

3° La materia conciante può operare diminuendo l'aderenza delle fibre, e combinandosi con esse in modo più o meno permanente, ad esempio diversi sali, come l'allume.

4° La materia conciante cambia la pelle cruda in cuoio, più propriamente detto, combinandosi intimamente con essa. A questo gruppo appartengono le materie concianti di origine vegetale che contengono una specie di tannino.

In appendice di questo gruppo possiamo mettere le materie concianti artificiali, come l'acido picrico e stipnico, gli acidi picrico e fenico.

Le materie concianti si possono quindi dividere in diversi gruppi secondo la loro natura, minerale, vegetale, animale ed artificiale, ovvero a norma delle azioni che esercitano sulle pelli e sulle materie albuminoide in generale. Non ci atterremo di preferenza a questa ultima divisione, perchè più direttamente corrisponde a fine che ci siamo proposto, quello di studiare e far conoscere le materie adoperate nella concia delle pelli.

La classificazione da noi adottata ha inoltre il vantaggio di servire di punto di partenza alla distinzione dei diversi rami in cui si divide veramente l'arte conciaria, quali sono la separazione delle pelli sgrassate e di dante, la concia delle pelli in solida o sugato, la concia o rifinizione delle pelli per cuoi da suola, selleria, con lavorazione delle pelli marocchinate e verniciate.

Oltre alle materie concianti, abbiamo una categoria speciale di materie che servono quali accessorie, adoperate sia per disporre le pelli a ricevere la concia, ovvero per modificare gli effetti della medesima. Queste furono da noi distinte col nome di

accessorie od ausiliarie (1): tali sono la calce, l'orpimento, la soda, i solfuri alcalini, la farina, la canizza, ecc.

Alcune poi figurano ad un tempo tra le materie concianti e nelle accessorie, ed esempio le materie grasse ed oleose.

Rimandando alle parole a cui si riferiscono le singole materie concianti ed ausiliarie alla concia, ci limiteremo a darle qui riassunte nei seguenti prospetti, in cui sono indicate col nome della materia, la sua origine, provenienza, qualità ed usi principali.

1° Gruppo. — Materie che conciano la pelle per azione meccanica, interponendosi in modo permanente tra le maglie del tessuto.

Grassi, olii e resine

I grassi ed olii possono essere di origine animale o vegetale; gli olii vegetali poi si suddividono in olii fissi, non essiccativi e essiccativi.

1° Sezione — *Grassi ed olii animali.*

Le materie grasse animali hanno consistenza diversa: possono essere solide, come nei buoi, montoni ed altri ruminanti, fluide, come nella balena ed in altri cetacei e nei pesci, semifluide o pastose, come nel maiale ed in altri pachidermi. La consistenza dei corpi grassi può variare non solo secondo la qualità degli animali che li forniscono, ma eziandio secondo l'età dei medesimi e la parte da cui si estraggono: il grasso è più consistente, per esempio, presso alla pelle e vicino ai reni, che non nelle parti viscerali; negli animali giovani è molto più bianco, meno odoroso. La colorazione e l'odore possono talora dipendere da altre cause, così, quando sono in istato di alterazione sogliono essere e sentono il rancido.

Tra gli animali mammiferi che forniscono grassi adoperati nell'arte conciaria o cuoiaria noteremo principalmente:

Bue comune (*bos taurus*): è quello che fornisce la maggior parte del sevo impiegato nell'industria.

Auroch o *bue selvaggio* (*urus*).

Bisonte o *bufalo degli Americani* (*bos americanus*).

Bufalo comune dell'India, della Grecia e dell'Italia.

Montone domestico (*ovis aries*): dà sevo più consistente, fornisce inoltre un grasso più molle e semifluido dalla lana, da cui si toglie per lavatura, ed è noto col nome di grasso di vacidume o *suint*.

Argali o *montone selvatico*, *montone di Siberia* (*ovis Ammon*).

Muflone o *muflone di Sardegna* (*ovis musimon*).

Capra domestica (*capra hircus*): dà del sevo somigliante a quello del montone, ma più odoroso.

Ipagro o *capra selvatica* (*capra ipagrus*).

In certi paesi si estrae pure dal grasso da altri ruminanti, come l'alpaca, l'antilope, il camello.

Nell'ordine dei pachidermi, gli animali da cui si trae grasso utilizzato nella preparazione delle pelli sono:

Cavallo (*equus caballus*): fornisce un grasso quasi fluido, che passa pure in commercio col nome di olio di piede di bue o di *horse oil* o *neat's foot grease*. Ne viene molto dall'Inghilterra, che lo riceve dall'America meridionale.

Si vendono come olio o grasso di cavallo quelli delle specie dello stesso genere, come l'asino (*equus asinus*).

Maiale o *porco* (*sus*), che fornisce la sugna.

Nei carnivori abbiamo pochi sevami da citare.

Cane (*canis familiaris*): la consumazione di questo grasso è generalmente ristretta ai luoghi ove si raccoglie, in certi casi, come avvenne a Parigi, a Torino ed in altre città, quando si stabilì la tassa sui cani, se ne produsse una certa quantità. Il grasso di cane, che gli inglesi chiamano *dog's fat*, si adopera singolarmente per conciare pelli da guanto, in ispecie quelle di capretta.

L'ordine dei cetacei fornisce più particolarmente il grasso noto in commercio col nome di olio di pesce (*fish oil* degl'inglesi, *huile de poisson* dei Francesi). Tra gli animali compresi in quest'ordine noteremo:

La *balena* (*balena australis*, *balena mysticetus*, *globiocephalus*, *g. vulgaris* e *g. intermedius*, *g. macrorynchus*) sotto i quali nomi si comprendono la balena nera dei mari del Sud e quella dei mari australi. I balenieri o pescatori di balene inglesi le distinguono col nome di *black fish*, *pilot whale*, *black whale*, *Wallfisch* dei Tedeschi.

Il *capodoglio* o *fisetere* (*physeter macrops*, *Ph. tursio*, *spermaceti whale* degl'inglesi, *cachalot* dei Francesi, *pottwall* dei Tedeschi): oltre all'olio di pesce che si trova nel tessuto adiposo sottocutaneo, questo animale ne contiene una quantità più grande, che quasi ne riempie l'enorme capo, è da questo olio che si depone per raffreddamento il così detto bianco di balena, o spermaceti, che quando è purgato possiede coll'aspetto bianco, semitrasparente, madreperlaceo, che può adoperarsi a dare un certo riflesso alle pelli.

Il *delfino* (*delphinus globiceps*, *delphin* o *porpoise* degl'inglesi; *dauphin* o *marsouin* dei Francesi)

(1) Questa classificazione è quella adottata nel Museo merceologico di Torino, che già proponemmo, alcuni anni addietro, nella compilazione del programma per la scuola speciale di concia e rifinizione delle pelli (vedi *Programmi per gl'Istituti tecnici*, pubblicati per cura del Ministero d'agricoltura e commercio, 1864-65, vedi pure *Progetto d'un Istituto politecnico a Torino*, sezione industriale). (C. A.).

fornisce un olio somigliante a quello di balena.

Forniscono pure olio di pesce e più precisamente il *seal oil* degli Inglesi, diverse specie della classe dei pinnipedi non coi nomi di foche, di vitelli, di morse e vacche marine (*phoca sp.*, *trichecus sp.*, *seal*, *walrus*, *cow horse*, ecc.).

Come risulta dalle cognizioni che abbiamo fatte più sopra, la maggior parte del così detto olio di pesce si trae da due ordini della classe dei mammiferi, i pinnipedi ed i cetacei. Dalla classe dei pesci si ottiene però dell'olio più specialmente adoperato nella concia delle pelli scamosciate. Così nell'ordine dei selaci abbiamo:

Lo squalo (*squalus* o *selachus maximus*, *shark* o *sea-fish* degli Inglesi, *Haifisch* dei Tedeschi), da cui si ottiene l'olio di squalo o *shark-oil*.

La razza (*raja sp.*, *ray* degli Inglesi, *Rochen* dei Tedeschi). L'olio di razza può sostituire in molti casi quello di merluzzo.

In altri ordini, meno quello degli anacantini, si ha il merluzzo e morlacco (*morrhua sp.*, *cod* degli Inglesi, *Kabeliau* dei Tedeschi), dal fegato del quale si ottiene il famoso olio medicinale (*cod liver oil*, *huile de foie de morue*), le cui qualità salutari si adoperano anche nella concia.

In generale da quasi tutti i pesci si possono estrarre degli oli mediante macerazione e pressione, che sono propri alla concia e rifinizione delle pelli.

Da alcune accidi, e particolarmente tra quelle che appartengono agli ordini dei palmipedi e dei corridori, si estrae del grasso di varia consistenza, che si adopera in diversi usi. Citeremo, fra i più noti, le oche, le anitre, gli smerghi, gli alcidi, i pulcini (1), l'emu, il casuar e lo struzzo. Fra gli uccelli nostrani che forniscono grasso commerciabile citeremo il gruccione (*alcedo ispida*).

Nella classe dei rettili non possiamo menzionare che alcune specie di tartarughe od emidi (*emys sp.*) dell'ordine dei cheloni, dalle uova delle quali nell'America del Sud si ottiene una gran quantità d'olio.

Dalla classe degli insetti finora non si ha materia grassa applicata agli usi industriali. In questi ultimi tempi si è fatta qualche esperienza per l'estrazione del grasso che contengono le crisalidi dei bachi da seta, che costituiscono uno dei residui o cascami quasi negletti nella trattura della seta.

Il cervello di varii animali terrestri o marini può servire alla concia delle pelli, come ciò è noto da tempo antichissimo, ed ancora ognidì questo procedimento è in uso presso gl'Indiani di alcune parti d'America.

(1) Gl'Inglesi e particolarmente i coloni della Tasmania estraggono un olio per pressione dello stomaco del *puffinus brevirostris*, *petrel* e *mutton bird*.

In alcuni processi moderni, ad esempio quello di C. Prelier di Londra, si usa il cervello di bue, che si mescola col latte, grasso di cavallo, sale e altro.

La stessa lavorazione delle pelli colla materia grasse animali che abbiamo sopra menzionate lascia un residuo grasso oleoso, a cui si dà il nome di degrassatura, degrasso o degras, che si adopera per dare l'aspetto alle pelli concate colle materie concianti vegetali. Questa materia provenne generalmente dai paesi in cui esistono manifatture di pelli scamosciate, come Niort, Parigi, Nantes, Agen, Poitiers, Worcester, ecc.

L'industria delle candele steariche fornisce anch'essa un residuo, l'acido oleico, già adoperato nella fabbricazione dei saponi e nella preparazione delle lane, che può eziandio essere utilizzato nella concia e rifinizione delle pelli.

2° Sezione — *Materie grasse ed oleose vegetali*

Sebbene d'ordinario non si impieghino alla concia che le materie grasse animali, tuttavia abbiamo creduto utile di qui registrare quelle che possono adoperarsi e sono già adoperate a questo uso, ovvero sono usate come materie sostituite nella lavorazione delle pelli. Lo studio di queste materie potrà farsi ritrovare più completamente (vedi GRASSI ed OLI VEGETALI), qui ci limiteremo a darne una breve indicazione.

Le materie grasse ed oleose vegetali possono classificarsi, secondo la consistenza, cioè se solide od se liquide più o meno, alla temperatura ordinaria, si può ancora desumerla a norma della più o meno pronta coagulabilità all'aria, ed infine si possono distribuire secondo la famiglia botanica a cui appartengono. Ci atterremo a quest'ultima divisione, per diverse ragioni che non è qui caso di esporre.

Nella classe delle piante monocotiledoni troviamo diverse materie grasse che provengono da paesi meridionali, dall'Africa, dall'India, dalle Antille, dalle isole dell'Arcipelago indiano e del Mar Pacifico. Dalla famiglia delle palme e palmacee abbiamo l'olio di palma, *elais guineensis*, che si conosce in commercio coi nomi inglesi di *palm oil*, francesi *huile de palmier*. L'olio di cocco, che si estrae dal frutto del *cocos nucifera*, noto talora col nome inglese *cocoa nut oil*, francese *huile de coco*. Con questo si confondono talvolta gli oli estratti da frutti di piante congeneri, esempio dall'*astrocaryum vulgare*, dall'*attalea maripa* e *funifera*, dall'*enocarpus patauoa*, dal *cocos nucifera* ed altri.

Gli oli o grassi più conosciuti nei nostri paesi sono estratti da frutti o semi di piante della classe delle dicotiledoni. Fra questi mettiamo in prima fila l'olio di oliva ed oliva, dal frutto dell'olivo europeo, famiglia delle oleinee (ingl., franc. e ted. *olive*, portoghese *azeitona*, arab., pers., ind. *zai-*

tosa). Solo o mescolato al precedente si adopera l'olio di varie specie di rape o senape, *brassica campestris oleifera*, *brassica napus*, ecc., *sinapis alba*, *s. nigra*, e *s. arvensis*, ed altra pianta della famiglia delle crucifere, ed estratto gli olii detti di colza, di ravizzone, di senape.

Le lauracee e le *myrtoideae* ci forniscono due sorta di olii secativi molto utilizzati nell'arte conciaria, massime per la lavorazione delle pelli marocchinate o verniciate, e sono gli olii estratti dal laurone e dalle noci, *laurus nobilis* e *myrica cerifera*.

Nella gran famiglia delle composte abbiamo da menzionare particolarmente l'olio di girasole (*helianthus annuus*, *tournesol* o *grand soleil* dei Francesi), il cartamo (*carthamus tinctorius*, *carthame* dei Francesi, *bastard saffron* o *safflower-flower* degli Inglesi), il ramulli (*guizotia oleifera*) ed alcune specie di cardo.

Le famiglie delle begoniacee e delle leguminose ci presentano delle materie grasse di un certo interesse, alcune delle quali coltivate anche in Italia, come il sesamo, *sesamum orientale*, e l'arachide o pistacchio di terra, *arachis hypogea*, i semi d'erbaia, *pentaclethra macrophylla*.

La famiglia delle papaveracee ci fornisce l'olio dei semi di papavero (*papaver somniferum*, chiamato *poppy oil* dagli Inglesi e *huile de pavot* o *d'œillette* dai Francesi).

Dalle famiglie delle malvacee e delle sterculiacee abbiamo dei semi recanti delle estrazioni di fibre tessili che li avvolgevano, di cui ora si trae partito per ottenere degli olii utilizzati nell'industria, ad esempio il cotone, *gossypium sp.*, i semi di catalpa, *bidonea pepulnoes*, i semi della pianta dell'ovata, ed erba della seta, *bombax sp.*

Le malvacee ci danno l'olio dei semi di *malva azedarach* e quello delle noci di *europa toulouconna* e di *europa guyanensis*.

Nelle euforbiacee abbiamo diversi olii che oramai si possono utilizzare non solo per la medicina, ma eziandio per l'industria, ad esempio l'olio di ricino, dai semi del ricinus sp. (francese *huile de ricin*, inglese *castor oil*, tedesco *Ricinus oil*), l'olio di pignoli d'India (*jatropha curcas* o *curcas purgans*, *physic nuts* degli Inglesi), dell'America meridionale dell'India e delle Antille. L'olio di banconul, *aleurites triloba*, la di cui proprietà secativa superiore a quella di lino potrebbe farne oggetto d'importazione dall'India e dalle Antille, ove è abbondante.

Le moracee ci presentano l'olio dei semi di *Bertholletia excelsa* o castagne del Brasile. Abbiamo diverse piante che ci forniscono una sorta di butirro, di sevo, o di cera vegetale, come il genere *bassia*, ed altre sapotacee, la *Stillingia sebifera*, la *myrica cerifera*, ecc.

2° Gruppo. — Materie concianti per azione meccanica, senza fissarsi sulle fibre in modo permanente.

Non registreremo che per memoria le materie concianti del secondo gruppo, quelle cioè che conciano per azione meccanica, isolando le fibre costituenti il tessuto, senza fissarsi sovr'esse in modo permanente. Fra queste materie, l'abbiamo già detto, sono da annoverare alcole comune, lo spirito di legno ed altri alcoli, diversi eteri ed essenze. Questi corpi possono pure servire da ausiliari nella lavorazione delle pelli sia per togliere il grasso eccedente, sia come solventi di materie che s'impongono per concuoio e tingere le pelli.

Vi sono due modi speciali di concia, sui quali non venne finora quanto chiamata l'attenzione da coloro che scrissero su questo argomento, e che possiamo mettere fra le concie per azione meccanica o fisica, e sono quelle per semplice calcamento, e per congelazione della pelle naturale cruda col pelo o depelata.

La prima è già fino ad un certo punto praticata dai pellicciai, il quale o fa senza materie grasse, o talora aggiunge un po' di grasso di porco, burro ed altro a quella che già naturalmente esiste nella pelle, per la calca, la torce in ogni verso, aiutandosi anche dell'azione del calore. Con questi mezzi il tessuto subisce un cambiamento per cui si presenta con caratteri di pelle conciata.

Un cambiamento analogo avviene abbandonando a sè per un freddo intenso una pelle depelata od imbevuta d'acqua: per l'azione del gelo e disgelo, pare che le fibre costituenti la pelle si stacchino parzialmente le une dalle altre, cambino di direzione, e però il tessuto si ammollisce per modo da conservare una certa morbidezza dopo l'essiccamento.

3° Gruppo. — Materie concianti per azione meccanica e chimica.

Comprendiamo nelle materie concianti del terzo gruppo quelle che probabilmente operano ad un tempo per azione meccanica e chimica. Le abbiamo altrove già designate col nome di materie concianti minerali, ed è con esse che si tavorano le pelli in *alaun* (ing. *tawing*, franc. *megissage*, ted. *Weissgerberei*). I sali d'allumina e quelli degli ossidi dello stesso gruppo sono i più generalmente adoperati.

Oltre al produrre il fenomeno della concia, essi precipitano più o meno le materie albuminoide solubili. Fra le altre mettiamo usarsi a tutta l'allume (francese *alun*, inglese *alum*, tedesco *Alaun*), solfato di allumina e potassa od ammoniaca. L'uso dell'allume per la concia reale a tempo mesico, si mescola generalmente col sal marino per conciare le pelli, di per sè sola una soluzione acquosa d'allume precipita

l'albumina, ma non produce lo stesso fenomeno nelle soluzioni di gelatina (1), la quale è intorbidata immediatamente aggiungendovi un miscuglio di allume e sal marino.

La combinazione che si ottiene mescolando il sal marino, l'allume e la pelle è assai più intima che fra pelle ed allume, talmente che la quantità del sale fissata nel primo caso è quasi tripla di quella del secondo, e difficilmente si riesce a separare la totalità del cloruro unito al tessuto. Non pare che il sale d'allumina subisca una mutazione combinandosi colla pelle, ma si unisce piuttosto integralmente colla medesima in quantità finora non ben definite.

Gli altri sali d'allumina che, oltre all'allume, si possono adoperare, sono: 1° il *solfato d'allumina*, che ora si fabbrica in grande in Inghilterra trattando argille bianche, il caolino o silicati d'allumina con acido solforico concentrato ad una certa temperatura (2), 2° il *cloruro d'allumina*, che si prepara facilmente col solfato di allumina commerciale mescolato col cloruro di bario, che ora si produce in abbondanza in alcune manifatture (vedi BARITA, *chim. industr.*).

I sali di *ferro*, di *cromo* e di *manganese* conciano in modo somigliante ai sali d'allumina, colla differenza che essi comunicano alla pelle concata il colore che loro è proprio, così quello di ferro tingono la pelle in aranciato bruno somigliante al colore di ruggine, quelli di cromo colorano in bigio azzurrognolo, mentre quelli di manganese tingono di bruno scuro.

Le osservazioni che abbiamo fatte relativamente ai sali d'allumina si possono ripetere per quelli di ferro, sia riguardo alla pelle, o relativamente al modo di comportarsi con soluzioni di albumina, gelatina e condrina.

Vedremo a suo tempo (vedi PELLE E CUOI) come nell'impiego di uno o d'altro dei differenti sali addizionati di altre materie siano fondati diversi procedimenti di concia così detta accelerata; daremo in allora il risultato delle nostre esperienze in proposito.

I sali metallici adoperati o proposti per conciare, preparare e conservare le pelli sono principalmente i seguenti, che non facciamo che indicare, rimandando per la descrizione alla parola corrispondente (vedi ALLUMINIO, FERRO, CROMO, ecc.).

Solfato di ferro, copparosa o vetriolo verde (fr. *couperose*, ingl. *green copperas*, ted. *grüner Vitriol*), che generalmente si fa passare al massimo di ossidazione, cioè allo stato di solfato di sesquiossido di ferro, prima di adoperarlo, mediante l'acido nitrico, l'acido solforico ed i nitrati.

Percloruro o sesquicloruro di ferro (fr. *sesquichlorure de fer*, ingl. *chloride of iron*), che si ottiene sciogliendo del ferro in un miscuglio di acido cloridrico e nitrico, ovvero mettendo del sesquiossido di ferro in contatto coll'acido cloridrico.

L'acetato o piroligniti di ferro, il quale si può preparare sciogliendo il ferro nell'aceto o nell'acido piroligneo grezzo, ovvero si ottiene per doppia scomposizione mediante il solfato di ferro ed il piroligniti di calce.

L'allume di ferro o solfato ferrico potassico, che si prepara scaldando un miscuglio di solfato di ferro con nitrato di potassa ed acido solforico concentrato, o sostituendo il clorato di potassa al nitrato (2). A quest'allume si può aggiungere poi alquanto di sal marino nell'atto della concia.

Dei sali di cromo, finora pochissimo adoperati, possiamo menzionare:

Il *cloridrato di sesquiossido di cromo*, il quale può prepararsi scaldando gradatamente un miscuglio di bicromato di potassa, acido cloridrico e un corpo più riducente, quale l'alcole.

L'*allume di cromo*, che si ottiene in modo analogo a quello impiegato per preparare l'allume di ferro mescolando acido solforico e dell'alcole ad una certa temperatura.

Il *bicromato di potassa del commercio*.

Il *cloruro di zinco* (fran. *chlorure de zinc*, ingl. *chloride of zinc*) si prepara sciogliendo del zinco metallico nell'acido cloridrico, o si ottiene versando del solfato di zinco nel cloruro di calcio o, meglio, nel cloruro di bario.

Il *cloruro d'antimonio* o *burro d'antimonio* si ottiene facilmente trattando il solfuro di antimonio nativo polverizzato con acido cloridrico concentrato, addizionato di un po' d'acido nitrico.

Il *bicloruro di mercurio* o *sublimato corrosivo*.

I diversi sali su accennati ed altri che avremmo

(1) La soluzione di colla che si ottiene facendo bollire le cartilagini animali con acqua precipita ben più facilmente coi sali metallici, così l'allume, che quasi non produce intorbidamento in una soluzione di gelatina, ottenuta con ritagli di pelle cruda bolliti con acqua, precipita immediatamente la così detta condrina, varietà di gelatina che si prepara colle cartilagini. (A.)

(2) All'Esposizione industriale di Milano, tuttora aperta mentre scriviamo, si può vedere del bellissimo solfato di allumina esposto dai signori Candiani e Ilfi, che abbiamo veduto fabbricare su grande scala nella loro manifattura a San Cassiano, mediante l'allumina argilla di Germania, che si prepara costà cruda. (A.)

(3) Come noi l'abbiamo ottenuta per la prima volta, a quanto ci consta, nel 1850 nel laboratorio del Reg. Arsenale di Torino (Artaudin).

potrà aggiungere possono servire da per sè soli alla concia. Taluni per lo stesso effetto si associano ad altre materie, a cagion d'esempio, alle materie grasse, ai saponi alcalini, ed ancora alle materie conciante vegetali (su questi procedimenti, vedi PELLE, § *Procedimenti diversi di concia*).

Materie conciante vegetali.

Di tutte le materie conciante, quelle che riuniscono al più alto grado le proprietà di commutare alla pelle le qualità che si domandano in un cuoio che deve servire ai diversi usi, sono le vegetali, tanto che molti parlarono della concia esclusivamente come di una combinazione del tannino colla gelatina.

Abbiamo già detto come questa definizione sia troppo ristretta, perchè vi sono altre materie conciante che le vegetali, ed ancora perchè pur restringendola a queste ultime, si parla del tannino come di una specie unica, ben definita, identica in tutte le piante conciante, nella stessa guisa che la indigotina nelle indigofere, lo zucchero di canna nelle piante saccarifere, mentre in realtà, ciò che conciano nei vegetali non è un principio immediato, unico, ma vari principi che sono somiglianti quanto all'effetto che producono sulla pelle, e diversi nella composizione e nelle proprietà fisiche chimiche.

Abbiamo detto che producono degli effetti somiglianti e non identici, perchè chi ha lavorato su queste materie ben sa quanta sia la differenza che corre tra l'una e l'altra materia conciante, non solo circa alla quantità di materia necessaria per conciare completamente una data quantità di pelle, ma eziandio e soprattutto riguardo alla qualità del cuoio che se ne ottiene.

Vi sono delle materie vegetali del cui detto tannino, che danno precipitati abbondanti colla soluzione di gelatina e sui liquidi tannometrici, e, ciò non ostante, sperimentate colle pelli producono una mediocre concia, formano dei cuoi fiochi, e troppo duri e raggrinzati, altre invece, tuttochè precipitino assai meno colla gelatina e col tartrato di potassa e di antimonio, producono cuoi di eccellente qualità e di maggior peso.

Oltre al tannino dell'una e dell'altra sorta, altri principi immediati secondari concorrono alla concia. La natura diversa di questi principi associati col tannino ci può già dare fino ad un certo punto ragione dell'effetto diverso di ciascuna materia conciante, se varie operazioni che si fanno subire alle pelli aggiungono pure la loro influenza sui resultati finali.

Ricorrendo di svolgere e completare altrove (vedi PELLE e CIUR, TANNINO), queste nozioni, che crediamo importanti, massime per gli industriali, passeremo in breve rivista le principali materie conciante vegetali, dividendole a norma delle parti delle piante adoperate e subordinatamente ordinandole a seconda delle famiglie a cui appartengono.

Cominceremo dalle scorze, e successivamente procederemo ai tronchi, alle radici, alle foglie, ai fiori e frutti, ed infine alle sovrecciute prodotte dalle punture di insetti sulle diverse parti della pianta.

Scorze.

Fra tutte le parti della pianta, la scorza è quella che contiene in non in maggiore quantità, almeno più costantemente materie conciante, quasi possiamo dire che, più o meno, tutte le scorze contengono una qualche sorta di concia. Che la scorza sia la parte ove generalmente si incontra il tannino, non deve sorprendere quando si conosce quale è l'ufficio importante che essa esercita nella vita vegetale. Essa è il laboratorio ove principalmente si compie la elaborazione dei materiali nutritivi assorbiti dalle radici, e ceduti pel tronco, modificati dalle foglie, i quali calati poi nella scorza, si trasformano in sostanze chimiche particolari, alcune delle quali trasudano dalla corteccia medesima, le altre forniscono i materiali per l'accrescimento della pianta (1). Tra questi materiali, il tannino è uno di quelli che colla fecola, colla gomma, colla zucchero, colla pectina, colla mannite troviamo tra i più costanti. Particolari esperienze ci mostreranno fino ad un certo segno la correlazione che esiste fra questi diversi principi, e come si possano trasformare gli uni negli altri, tanto in seno all'organismo vegetale quanto nei vasi e coi reagenti dei nostri laboratorii. La soluzione completa del problema potrebbe condurre alla formazione artificiale del tannino vegetale, da non confondersi con quello a cui impropriamente si diede un tal nome.

Le scorze delle diverse specie di piante non contengono in egual grado materie conciante, e per una stessa specie le quantità possono variare col terreno, coll'ambiente, coll'altitudine, colla luce, col calore, coll'umido atmosferico sotto la cui influenza cresce la pianta medesima. La quantità di tannino può anche variare secondo la stagione in cui si esamina. Egli è generalmente nella primavera che si trova più abbondante, difatti è in questa epoca che la pianta si risveglia dal suo letargo invernale, è allora che, grazie ai primi tepori, le radici entrano in azione e portano i liquidi, i quali mescolati alle sostanze che si trovano come in serbo nel tronco e nei rami, danno poi, a guisa di sangue, impulso a tutto l'orga-

1. Per non abbondare qui in troppe generalità, diremo altrove (vedi SCORZA, della struttura, dell'accrescimento e delle funzioni delle scorze.

nismo, che si scosta, e così nuovamente si dispiega la vita primaverile. Questa stagione, in cui nelle scorze si trovano accumulati i materiali per la nutrizione della pianta, è appunto quella che si ritiene per la più propria al raccolto delle scorze per la concia.

Le scorze adoperate usualmente per la concia delle pelli appartengono più generalmente alla famiglia delle amentacee, delle cupulifere, delle leguminose e delle conifere.

Nella gran famiglia delle amentacee abbiamo da menzionare la cupulifera *cupulifere*, nella quale si trovano le querce, la scorza delle quali può prendersi come tipo delle materie concianti, non tanto per la quantità di tannino che contiene, quanto per la qualità della concia che essa produce.

Le querce si distinguono generalmente in due categorie, cioè a foglie persistenti ed a foglie caduche o decidue. Le prime sono quasi tutte proprie delle parti più calde della zona temperata dell'emisfero settentrionale; le seconde crescono di preferenza nelle regioni più fredde della zona medesima (1).

Le scorze delle querce a foglie persistenti utilizzate per la concia sono essenzialmente il leccio, il sovero e la quercia dal chermes, che crescono abbondanti nell'Europa meridionale e nell'Africa settentrionale.

L'America e l'Asia possiedono diverse altre specie di querce che conservano le foglie verdi nella stagione invernale, e la cui scorza è utilizzata come materia conciante.

Nelle querce a foglie caduche abbiamo, oltre alle nostre querce più comuni, diverse di quelle dell'America settentrionale, come il rovere, il cerro, il quercitrone, ecc. Sebbene la descrizione particolareggiata di alcune delle principali specie di querce si abbia a trovare alla parola corrispondente, tuttavia crediamo di fare breve menzione per ciò che riguarda più specialmente lo scopo che qui ci proponiamo, quello di far conoscere le materie che si adoperano a conciare le pelli.

Leccio od *elce*, quercia a foglie sempre verdi (*quercus ilex*, franc. *chêne vert* o *chêne yeuse*, ingl. *every green* od *holm oak*, tedesc. *Eiche*, spagn. *encina*). — Cresce nell'Europa e specialmente in Spagna, nel Portogallo, nei mezzodì della Francia, nell'Italia meridionale e centrale, in Toscana, in Sardegna, in Corsica e in provincie napoletane, oltre ai propri bisogni, ne esportano all'estero. Lo si trova pure nell'Algeria, nel Marocco ed in altre parti dell'Africa settentrionale.

La scorza del leccio anche nei vecchi alberi non è mai così screpolata come nei roveri, quella dei rami e delle giovani piante è liscia. Questa è tra le più stimate delle scorze di quercia sia per la qualità che per la quantità del concio, si adopera particolarmente per la concia delle pelli di capra e quelle di vacca e vitelli per cuoiameria e sellaria, associandola talora ad altre scorze meno ricche di tannino, o facendola precedere da bagni di scorze d'abete, di rovere o di legno di castagno.

La *quercia a ghiande dolci* o *quercia bellota* (fr. *chêne à glands douces*, spagn. *encina dulce*), piuttosto che una specie pare non sia che una varietà del leccio. Nelle regioni in cui viene (particolarmente in Spagna ed Algeria) è stata ad un tempo come pianta che fornisce materia conciante ed alimentare.

Sovero o *quercia da sughero* (*quercus suber*, franc. *chêne liège*, ingl. *cork oak*, spagn. *alcornoque*). — L'albero a corteccia di sughero abbonda nell'Algeria e nel Marocco, si trova eziandio in Spagna, e ne sono numerose piantagioni in Sardegna, in Corsica, in Sicilia ed in Toscana.

La scorza sottostante al sughero e utilizzata per la concia non è molto grossa proporzionatamente al diametro della pianta, e ciò perchè l'attività della medesima si porta allo sviluppo delle strate suberose che la ricopre.

Questa corteccia è col leccio la più ricca di materia conciante: ne contiene più della metà di quella del rovere, ciononostante, a causa della produzione del sovero, che non si ricava che col mezzo delle strate corticale da cui ricava la buona necessaria al suo accrescimento, non si raccoglie che in alcuni casi la corteccia conciante di questa specie di quercia.

Il suo colore rossiccio e la concia piuttosto dura che produce ne limitano l'uso ai cuoi grossi per suola, per cui si adopera sola o unita ad altre materie concianti.

Egli è probabile che mediante qualche particolare manipolazione si possa utilizzare la scorza del legno alla concia. Si potrebbero pure utilizzare le acque di lavatura del sovero stesso che contengono del tannino.

Quercia sovero occidentale, pseudo-sughero (*quercus occidentalis*, franc. *cerciner*). — Non differisce guari dal precedente che per la maturazione biennale dei frutti, per la sua maggiore rusticità resiste a climi più freddi. Se ne trovano intere foreste in Francia lungo il golfo di Guascogna, dissemonate tra l'Adour e Bayonne.

Quercia della grana kermes (*quercus spinosa*, *quercus coccifera*, franc. *chêne kermes*, *chêne à cochenille*, ingl. *kermes oak*, spagn. *coscoja*). — Ha, come la precedente, le foglie persistenti con denti

(1) La quercia non si trova nei climi estremi, non vive nè sotto il sole cocente della zona torrida, nè tra le terre ghiacciate del settentrione.

spinosi, è sopra i rami di questo albero che annidasi l'insetto noto col nome di *kermes* (*coccus ilicis* (vedi KERMES e TINTURA), da cui il nome speciale della quercia.

Il *quercus coccifera*, nativo delle regioni mediterranee della Turchia, dell'Africa settentrionale, della Provenza francese e della Spagna, alligna pure assai bene in Italia e perfino nei dintorni di Torino, tra San Maurizio e Caré, ove però le conserviamo con difficoltà (1).

La scorza di questa piccola specie di quercia è nelle piante giovani e nei rami bigia e liscia, poi si fa rugosa e finamente screpolata, e di color bruno scuro, è impiegata come materia conciante.

Vi ha una specie che probabilmente non è che una semplice varietà della precedente, e a cui si diede il nome di *quercus pseudo-coccifera* o *q. ilicoides*, *chêne garrigue* dei Francesi. Ha le foglie persistenti e dentate un po' più lunghe, e poco note, potrebbe adoperarsi agli stessi usi che la *quercus coccifera*.

Quercia o rovere (*quercus robur*). — Con questo nome si comprendevano due specie diverse, che nei varii paesi la pratica aveva già fatto distinguere, e sono la *sessiliflora* e la *pedunculata*, tutte e due a foglie caduche (2).

La *quercia ischia* od *istia*, *quercione*, *quercus sessiliflora* franc. *chêne rouvre* o *rouvre* o *durelin*, *chêne à crochet*, ingl. *durmast* o *red oak*, tedesco *Wintereiche*, e spagn. *roble*), si distingue per le ghiande senza peduncolo, inserite contro i rami, ovvero portate a due o tre da un asse peloso corto e grosso. È la quercia comune delle nostre colline del Monferrato e dei dintorni di Parigi, preferisce le parti montuose alla pianura, va meno verso il nord della pedunculata, ma la supera in altitudine, ove confina cogli abeti. La scorza è liscia e di un bigio verdognolo nei giovani rovere, rugosa, screpolata e grigio-biancheggiante nei vecchi alberi; essa contiene maggior quantità di tannino della *q. pedunculata*, e ciò probabilmente perchè cresce in siti meno umidi e più soleggiati.

La querce così dette degli Appennini, lacinate, pubescenti, a larghe foglie ed alte, non sono probabilmente che semplici varietà del rovere prodotte sotto influenze diverse di terreni, di clima, di esposizione, le quali producono mutamenti nella forma dei frutti, delle foglie, nell'apparenza della scorza e nell'aspetto dell'albero.

Quercia forma o *femmina* o *gentile* (*quercus pedunculata* o *racemosa*, franc. *chêne pedunculé*, *ch. femelle*, *mercrain*, *gravelin*, ingl. *common white* o *female oak*, tad. *Frauheneiche*, spagn. *roble* o *quejigo*). — È la più elevata e maestosa delle querce d'Europa, può giungere ad un altezza di 35 a 40 m., 6 a 7 metri di diametro, 20 m. di fusto), è quella che vive più lungamente (se ne sono di 2000 anni); preferisce il piano al monte, cresce nei terreni freschi e sciolti, si trova in quasi tutta Europa, si estende assai più verso il nord che l'ischia, ed istia, e si incontra perfino in Islanda.

Come caratteri più distintivi per distinguere la *forma* o *quercus pedunculata* dall'ischia, noteremo la opposizione che si osserva nella lunghezza relativa dei peduncoli e picciuoli del frutto ed i picciuoli e gambi delle foglie: nella forma il peduncolo che porta le ghiande è lungo ed il picciuolo delle foglie è breve, per lo contrario il peduncolo è corto ed il picciuolo è allungato nell'ischia.

La scorza della quercia pedunculata o forma è di colore bigio argenteo e liscia all'età di 20 a 30 anni, dopo il qual tempo si screpola aumentando sempre più di grossezza.

Citiamo come semplice varietà della forma la quercia piramidale o *quercus fastigiata* (ingl. *cypress oak*), la quale differisce solo essenzialmente pel portamento, che la fa somigliare al pioppo ed al cipresso.

Quercia tozza o *quercia nera* (*quercus tozza* o *Q. pyrenaica*, franc. *chêne tauz*, *chêne noirin*, spagn. *melojo*). — È una specie un po' contrastata, differisce per la forma delle foglie pennolate, alquanto peloso e biancastre, con ghiande peduncolate, il portamento della pianta è di molto inferiore ai precedenti, si avanza assai meno al settentrione. La scorza si conserva liscia fino ad otto anni, poi si apre qua e là e mostra delle screpolature longitudinali, il color bigio si incupisce e volge al nero. Questa scorza contiene maggior quantità di concio delle precedenti.

Nell'Africa settentrionale si trova una sorta di rovere quasi intermedia per certi caratteri alle due precedenti ed è

La *quercia zeen*, o *quercus Mirbeckii*, o *lusitanica*, che ha ghiande brevemente peduncolate con foglie pennolate e talora persistenti fino alla primavera. Cresce abbondante nelle parti montuose dell'Algeria, ove la si incontra ancora ad una terza di 1400 a 1500 metri. La scorza è mediocrata per la concia negli individui un poco adulti, è screpolata, grossa e di color bruno scuro.

Quercia cerro o *cerro* (*quercus cerris*, *q. cu-*

(1) Questa ed altre specie di querce di clima più meridionale abbiamo conservato in piena terra ricoprendone le radici ed il fusto nell'inverno, molto rigido in quella località.

(2) Questa specie e la seguente comprendono molte varietà di alcune delle quali si volle talora con poca ragione fare una nuova specie; per noi è dubbiosa la stessa distinzione del *quercus pedunculata* e *sessiliflora*.

stranea, q. *reunita*, franc. *chêne chevelu* e ch. *lombard*, ingl. *turkey or oriental oak*, tedesco *türkische* o *cornuoro*) — Ha ghiande a maturazione biennale, che si trovano sempre sul ramo non fruttato dell'anno precedente, esse sono oblunghe, ovali o munite di una cupola a squamme filamentose, foglie caduche brevemente picciolate, oblunghe, lanuginose alla pagina inferiore.

La scorza è di color verde bruno o fulvo nei corti giovani e nei rami grossi, compatta e screpolata, di color bigio cupo nei vecchi alberi e principali ramificazioni. È più stimata che la farina e l'olio come materia concianti. Si adopera specialmente nella concia delle grosse pelli per cuoi da suola e selleria.

Il *cerro* è una delle querce più diffuse nell'Europa meridionale ed in una parte dell'Asia. Abbondante in Toscana, in Lombardia, non si estende che in una parte del Piemonte (Cuneo, Alessandria), più al settentrione ed a ponente è sostituito dal rovere. La Francia ne possiede qualche piantagione nella Provenza e nella Borgogna.

Quercia pseudo-subero o *cerro suberoso* (*quercus pseudo-suber*, franc. *chêne faux liège*). — Dopo il cerro crediamo di registrare il *cerro suberoso*, il quale si avvicina più per suoi caratteri al cerro che non alla quercia sovera, colla quale ha pur qualche somiglianza, come quella della corteccia alquanto suberosa e le foglie persistenti solo fino alla primavera, come sono persistenti pubescenti nella pagina inferiore come nel cerro. A questa specie le avvicina il carattere del frutto a ghiande brevemente peduncolate e provviste di cupole, le cui squamme si allungano in filamenti.

La scorza differisce dal cerro perciocchè il tessuto suberoso è alquanto sviluppato, ma però troppo sottile e duro per poter essere adoperata come sughero.

Non pare sinora trovati rimasti in gran numero gli individui di questa specie e varietà. Se ne incontrano in Toscana, in Provenza e in Algeria. Crescono anche in terreni secchi e caldi ove altre querce non potrebbero prosperare.

Tra le querce esotiche ne abbiamo diverse che erano usate a tempi europei per acciumarsene, così la quercia dalla valonea, originaria dell'Oriente, o *quercia valonea*, *quercus aegilops*, franc. *chêne valonée*, ingl. *valonia oak* o *great prickly cup oak*, che ha foglie caduche, grandi, ovali, oblunghe, dentate, pubescenti al disotto, gli amenti grossi, cortissimi e riuniti per gran parte in una cupola voluminosa, squamme larghe, ottuse e sollevate, come rigonfie ed arricciate; questi frutti sono noti nel commercio col nome di *vallonea*, di cui diremo più innanzi parlando dei frutti.

Dalla stessa provenienza, cioè dall'Asia Minore, dalla Persia, Siria, dall'Arcipelago greco ed ancora dall'Italia abbiamo la *quercia delle galle d'Oriente* o d'Aleppo, *quercus infectoria* ed *mannifera*, franc. *chêne à galles*, ingl. *galls oak*), che ha foglie caduche, oblunghe, dentate, pennatifide, e ghiande a peduncolo breve, alquanto somiglianti a quelle del rovere.

L'America del Nord è quella che dende coll'Europa il più gran numero di specie di querce, alcune di queste già vennero introdotte con successo nei nostri paesi. Fra quelle più interessanti citeremo le seguenti:

Quercia dei tintori, *quercitrone* (*quercus tinctoria*, franc. *chêne quercitron*, ingl. *quercitron* o *black oak*, ted. *Amerikanischeiche*). — Ha foglie caduche, pennatifide, ovoide con cinque grandi lobi pubescenti alla pagina inferiore, ghiande piccole ovoidee, a corto peduncolo. Questa specie di quercia è indigena negli Stati Uniti e cresce abbondante nelle due Caroline, nella Georgia, nella Virginia, nella Pensilvania e diverse altre località situate a sud delle due parti dei monti Alleghani, su quasi trenta fino ad una certa altitudine. Essa è poco delicata nella scelta del terreno, al che si ne incontrano delle rigogliose perfino nei terreni sabbiosi di quelle regioni. Venne già introdotta da molti anni in Europa, in Francia, in Inghilterra e nel nord dell'Italia, tuttavia la maggior parte di scorza di quercitrone ci arriva tuttora da New-York, Filadelfia e Richmond.

La scorza viene già spogliata dell'epidermide brunastra, e più pregiata è quella più compatta e a fibre più fine, e di color giallo rancato chiaro. È assai ricca di tannino. Negli Stati Uniti si adopera da assai tempo nella concia delle pelli, alle quali comunica un color giallo. In Europa si può dire che quasi tutta la scorza di quercitrone si usa per tingere e stampare le stoffe in color giallo od in altre tinte, che si ottengono mediante certi sali metallici o coll'associazione di altre materie tintorie.

Quercia bianca d'America (*quercus alba*, franc. *chêne blanc*, ingl. *white* o *Quebec oak*). — Il nome che porta nelle diverse lingue gli viene dacchè il suo tronco è rivestito di una scorza bianchissima qua e là macchiata di nero, essa è stacca in lisce longitudinali nella pianta adulta, ha ghiande peduncolate e dolci, si trova in quasi tutta l'America settentrionale dal Canadà fino al di là della Florida. La scorza è adoperata particolarmente per conciare le pelli ad uso di selleria.

Quercia bianca contagna delle paludi, *quercia palustre*, franc. *chêne chatagnier*, ingl. *swamp chestnut oak*. — Così chiamata per le sue ghiande dolci e mangerecce a guisa di quelle del castagno, esse sono brevemente peduncolate, ha foglie caduche grandi ed ovali, e si adatta alquanto al freddo, cresce nei terreni profondi ed umidi della Carolina, della Georgia e della Florida. Pare che una

la scorza di questa specie di quercia e con la sagginate gli Indiani tingono le pelli di rosso.

Quercia castagno della roccia (*quercus prinus montanus* franc. *chêne châtaignier des rochers* ingl. *rock chestnut oak*). — È albero dei paesi più elevati, e costituisce la maggior parte delle foreste degli Alleghani, vivendo nei terreni più rocciosi e sui dirupi. Ha una scorza piuttosto grossa, con profonde screpolature, possiede la singolarità di contenere molto tannino, anche nell'epidermide. Questa specie di quercia meriterebbe di essere introdotta nei nostri paesi montuosi, qualche saggio venne già fatto e con buon successo.

Quercia rossa (*quercus rubra*, franc. *chêne rouge* ingl. *red oak*). — È stata qualche volta confusa col quercitrone e colla quercia scarlatta o coccinea, ha foglie caduche, lunghe, pennatifide, glabre, leggermente dentate. È uno dei più belli alberi degli Stati Uniti e della specie quercia. Cresce di preferenza nei terreni sabbiosi e freddi, e lo si trova dal Georgia al Canadà. Venne introdotto in Europa con qualche successo. La sua scorza somiglia un po' a quella del quercitrone, è notevole per la sua grossezza e pel color bruno quasi nero con profonde screpolature, è molto usata in America per la concia delle pelli per cuoi da suole.

Quercia scarlatta (*quercus coccinea* franc. *chêne écarlate* ingl. *scarlet oak*). — Così chiamata a motivo del cambiamento di colore che subiscono le foglie nell'autunno, è ciò che ne fa uno dei più belli alberi d'ornamento in questa stagione. Ha ghiande ovali brevemente pedunculate e grandi foglie grandi profondamente lobate. La scorza è compatta, si usa pure per la concia.

Quercia verde (*quercus virens*, franc. *chêne vert d'Amerique* ingl. *live oak*). — Ha le foglie persistenti, coriacee, lanceolate, ottuse, le ghiande pedunculate oblunghe, la sua scorza è dura e quasi nera, e non delle più usuali per la quantità di tannino che contiene. Cresce di preferenza lungo le coste marittime ed in terreni argillo-arenosi. Si direbbe che l'aria marina gli sia necessaria, di fatto generalmente non s'inoltra più di 20 a 30 miglia nell'interno. È una di quelle specie che devono fissare l'attenzione di coloro che cercano i modi di popolare le spiaggie sabbiose dei nostri mari e di procacciarsi una buona materia conciante nello stesso tempo che un nuovo legno per costruzione navale.

Di altre specie di querce americane non diremo, sebbene alcune siano di qualche utilità, come la quercia acquatica, quella a foglie di salice. Secondo le stesse nostre esperienze, non resistono al freddo dei nostri paesi, ed abbiamo molti degli alberi indigeni che loro sono preferibili.

Dalle brevi rivista che abbiamo fatta delle principali specie di querce adoperate per la concia in Ita-

potuto scorgere come le più ricche di materia conciante sono quelle che crescono in circostanze in cui lo sviluppo verticale può essere più attivo, così le querce a foglie persistenti generalmente contengono più concio che quelle a foglie caduche, e fra queste poi le più ricche in tannino sono quelle che crescono in latitudini più meridionali e più asciutte. Così la quercia sughera, il leccio e la quercia verde d'America contengono maggior quantità di materia conciante del cerro, e questo a sua volta supera il rovere e la quercia rossa.

Vedremo più innanzi come generalmente le piante che hanno scorze per la concia formano pure qualche altra materia conciante, vuoi dalle foglie, dai frutti o da escrescenze che nascono per pungiture di insetti: così per le querce, oltre alla scorza, avremo da studiare le foglie e le galle, e per taluno specie il frutto medesimo, cioè la ghianda e specialmente la cupola che la ricopre.

La quantità delle scorze di querce per conciare che si raccolgono annualmente in Francia ed in Inghilterra più non bastano ai bisogni delle arte conciaria in quei paesi, tanto è che si cercano continuamente dei succedanei indigeni ed esotici. In Francia si domandò ultimamente al governo di sfruttare le querce delle foreste dello Stato. L'Italia finora è abbondantemente provvista non solo pel suo consumo, ma ne esporta un ingente quantità all'estero, la sola Toscana ne raccoglie circa 8000 tonnellate. Ci fece quindi sorpresa l'leggere nel rapporto ufficiale del Giurì internazionale per l'Esposizione del 1867, tom. VII, che noi siamo considerati tra i paesi meno favoriti per la scorza di querce, e quindi tra quelli che impiegano coi tannini o coi cacciù, mentre che quanto materia la maggior parte dei nostri concianti non la conoscono neppure di nome (1).

Castagno (*castanea vulgaris* o *c. sativa*, *fagus castanea* franc. *châtaignier commun*, ingl. *chestnut*, ted. *Kastanienbaum*, spagn. *castano*). Il castagno è troppo noto perchè noi ci incaricassimo qui a descriverlo minutamente: esso non presenta, d'altronde, quelle diverse specie che ci obbligarono ad insistere sulle querce, le applicazioni della sua scorza come materia conciante sono di poca importanza, egli è piuttosto pel suo legno che si acquistò una certa importanza in questi ultimi anni, e però anticipando, per

(1) Nello stesso *Rapport du Jury international* si citano la Francia, l'Inghilterra come paesi che sono abbondantemente provvisti di scorze, ne risulta così ne importano gran parte dall'estero. L'Inghilterra ne importa annualmente per oltre a 5000 tonnellate, la Francia ricevette nuovamente dall'Italia (1869) 1,128,410 chilogrammi di scorze, e da circa 17 milioni di chilogr. di tannino (A.).

maggior brevità, rè che si dovrà dire nella studio dei legni accidenti rimarremo qui le notizie utili che riguardano questa pianta.

Il castagno, lasciato a sè, s'innalza fino a oltre i 30 metri; il suo tronco può raggiungere la metà dei diametro. Cresce sulle colline e alle falde dei monti. Le piante son terreni granitici, schistosi, purchè che non calcari; è abbondante nelle colline del Mediterraneo, e in diversa località delle Alpi e dell'Appennino.

Ha legno pesantetto, lunghe circa due decimetri, oblunghe lanceolate, dentate, lucenti, a frutto è una specie di ghiande rotonde con involucro spinoso (ricci) con uno o più semi (castagne). La scorza è di un colore bruno verdastro nelle giovani piante e nei rami; sparsa di cenerelle al vegete, volge poi al bianco e quindi al bigio argentino somigliante a quello delle giovani querce. Dopo i 30 anni la scorza medesima da sottile diventa rugosa, bruna e screpolata longitudinalmente. Essa contiene una certa quantità di tannino, ma non sufficiente per essere adoperata come materia conciante. L'estratto acquoso che se ne estrae è solamente colorante in bruno, e può servire a tingere le pelli e le stoffe. Dal legno si può eziandio ricavare una materia conciante e tintoriale, in quasi forma precisamente uguale di una speciale industria che si esercita in grande in alcuni dei luoghi ove abbondano i castagni, come nella provincia di Lucca in Piemonte, nella Savoia e nei Vosgi in Francia (1).

In questi ultimi anni si provò e si riuscì ad impiegare direttamente il legno ridotto in segatura od in trucioli impiegato per la concia delle pelli, nella quale se non può sostituire interamente la scorza di quercia può economizzarne una buona parte, la qual cosa ha molta importanza sia per il risparmio che procura nelle spese di concia, quanto per la moltiplicazione delle foreste di querce che non erano più proporzionate al crescente consumo di scorza.

Il legno di castagno contiene quasi la quantità di tannino che si trova nel rovere, però da per sè non dà una concia paragonabile a quella della scorza di quercia. L'esperienza ha dimostrato che il legno grosso di 80 a 100 anni, conservato per alcuni mesi al coperto dopo il taglio, dà maggior resultato di quello più giovane e di breve taglione. Nel ridurre il legno a segatura od a trucioli bisogna evitare l'umidità del legno e sugli strumenti, chè altrimenti si produrrebbero delle macchie nere nel cuoio nel tinto di cotone. Recenti esperimenti ci hanno insegnato che il concetto della pelle colla soluzione acquosa del legno di castagno non deve essere prolungato oltre ad un certo tempo, perchè nel caso contrario il cuoio che si estrae dopo essere gonfiato riviene flaccido e biancastro.

Fagus silvatica (*Fagus sylvatica*, *Fagus betus* sugli herb., ed *Hêtre* sugli herb.). — Tuttochè il faggio non sia tra gli alberi più conformati per le opere forestali, considerato capitalmente come materia combustibile ha pure importanza come materia conciante.

Il faggio s'innalza ad oltre 30 metri. Le foglie brevemente picciolate, ovali oblunghe, leggermente acuminate, glabre, con margine alquanto ondoso. Frutto quasi rotondo, con involucro provvisto di pungiglioni ricurvi, non contenente due semi triangolari di color bruno, sono le così dette faggiuole che si mangiano lesse. La scorza delle giovani piante è liscia, che si fa poi grigio biancastra rimanendo liscia, salvo le opportunità provvista di notevole sinuosità laterale. La scorza di faggio non possiede mai la grossezza di quella delle querce, e contiene proporzionatamente assai meno di materia conciante.

Nelle parti più meridionali d'Italia, come nelle provincie napoletane, nella Toscana, nella Provenza, in Spagna, ecc., il faggio vive sui monti, mentre in Piemonte ed in gran parte della Francia dovendo nel piano specialmente nelle pianure accidentate o contigue da terreni calcari.

Nuccinella europea (*Corylus avellana*, *Corylus avellanum*, *Corylus avellana* sugli herb., ed *Noisetier* sugli herb.). — Arbusto di 2 a 4 metri. Frutto formato da quattro lobi carnosi alla base, con scorza ovoide acuminata, liscia, a guscio legnoso, lobi pentalobi aperti, dentati. La scorza delle giovani piante e dei rami è di un verde rossastro punteggiato di lenticelle bianche; poi volge al bigio più o meno marcato, e conserva liscia, ma si ricorda facilmente a strisce come quella del ciliegio. Contiene dal terzo alla metà di tannino del rovere.

Carpino comune (*Carpinus betulus*, *Carpinus vulgaris*, *Charmille* sugli herb., ed *Hornbeck* sugli herb., *Charmille* sugli herb.). — Albero che difficilmente va oltre i 25 metri di altezza, e fusto diritto ma sottile, rè che lo fa molto distinguere dal faggio, che ha fusto cilindrico. Frutti disposti a grappoli con involucro fogliaceo. Foglie pentalobe, ovate, dentate, rare con disposizione quasi verticillata. La dentatura dell'orlo. Scorza liscia di colore bigio cenerognolo. Il carpino abbonda nelle regioni aspre alle falde dei monti e sulle colline.

Nelle amentacee betulacee abbiamo specialmente da menzionare i generi betula e alno.

Betula (*betula alba*, *Bouleau blanc* sugli herb., ed *Birke* sugli herb.). — La betula, come l'alno, d'ordinario supera i 25 metri di altezza ed i 5 metri di diametro, con due o tre periodi fruttiferi, provenienti esclusivamente da alto mescolata-

(1) Sappiamo che si tratta di stabilire nuove industrie d'estratti di castagno fra Torino e le Valli di Lanzo, e tra il Lago Maggiore e Milano.

sacco (amaro) riunite in cono, a foglie caduche, semplici, romboidali, triangolari o cordiformi, appuntate, dentate ai margini, tronco diritto. La scorza è di color bruno rossiccio, liscia, puntata di bianco negli alberi giovani e nei rami, più tardi prende un aspetto bianco argenteo, cereo, lucido, e verso i dieci o quindici anni comincia a separarsi superficialmente in lamine sottili, lisce, bianche, papiracee, sulle quali si può scrivere agevolmente coll'inchiostro o con sali di ferro.

La scorza di betula contiene meno di concio del rovere, ma di qualità assai apprezzata, e perciò è adoperata nei paesi dell'Europa settentrionale alla concia delle pelli. I cuoi così conciati acquistano un colore e un odore caratteristico, quello dei cuoi detti di Russia. Dalla scorza di betula si può estrarre mediante alcole una materia resinosa particolare, la betulina, la quale per secca distillazione, massime se in presenza di agenti assidanti, fornisce un essenza di odore nauseabondo, ma che in capo a qualche giorno sviluppa quello dei cuoi di Russia o *yuft*. La distillazione diretta della scorza produce pure dell'olio essenziale, ma impastato di catrame e di acido pirolignico, che conviene separare prima di adoperarlo per ungere le pelli.

La betula bianca abbonda nelle prime zone di vegetazione delle nostre Alpi, si trova nei terreni sabbiosi e freschi, nelle regioni più elevate e nei paesi più settentrionali, invece di questa specie, si trova la betula pubescente (*betula pubescens*) (1), la quale pare somigliante a quella che cresce nei terreni umidi e torbosi nominata all'ontano.

La scorza della betula pubescente non si stacca così facilmente dal tronco quanto quella della betula bianca. Queste specie o varietà si distinguono poi dalla betula nana sia per l'altezza, sia pel colore della corteccia, che in quest'ultima è di color rosso scuro.

Nell'America del Nord (Nuova Brunswick, Nuova Canadà, Maine, ecc.) ecc.) si ha la betula di larghe foglie (*betula papyracea*, ingl. *canoe birch*), che si impiega pure a far portalogli ed a guisa di carta, non che alla costruzione di barche leggiere, marine e tenaci.

Alno comune, *ontano o verna* (*alnus glutinosa*, *betula alnus*, franc. *aune o vergne*, ingl. *alder*, ted. *Erle*, spagn. *aliso*). — Albero che può crescere fino all'altezza di 30 metri, però d'ordinario non eccede i 20 metri. Semi lenticolari, con ali brevi, riunite in cono; foglie più o meno rucide, glutinose, munite di lunghi picioli, larghe, ovali, quasi rotonde, dentate, a nervature pubescenti. La scorza negli individui giovani e nei rami è liscia, di un verde bruno, con lenticelle ben distinte, nei vecchi tronchi la scorza è screpolata, di un bruno cinereo. Questa scorza, secondo i saggi tannometrici, darebbe maggior quantità di tannino che il rovere, ma in pratica però dà risultati inferiori, quindi, piuttosto che come materia conciante, la si impiega per tingere le pelli, e specialmente da calzoleria e selleria, in giallo rancio od in nero. I cappellai l'adoperano per annerire i cappelli, associandone l'estratto ai sali di ferro.

L'alno si pianta ne' terreni umidi della pianura e su fino ad una certa altitudine nelle parti fresche dei monti. Lo si trova più spesso lungo le acque correnti.

L'*alno bianco* (*alnus incana*, *betula alnus*) differisce dal precedente per la sua scorza di un bigio argenteo, non glutinosa e quella di betula.

L'*alno pubescente* non pare che una varietà del bianco.

L'*alno cordiforme* (*alnus cordifolia*) differisce per le foglie cordiformi alla base. La scorza è di colore bigio bruno e quasi liscia, è più propria dei paesi meridionali, come provincie napoletane, Corsica, Sardegna, in quest'isola pare serva a la preparazione delle pelli.

Nelle amentacee salicinee abbiamo, fra le altre piante, alcune specie di salici e pioppi che forniscono scorze per concia.

Salice salix (franc. *saule*, ingl. *willow*, ted. *Weide*, spagn. *sauce*). — Si conosce un gran numero di specie e varietà di salici indigeni ed esotici, dall'aspetto di un piccolo arbusto strisciante, come il *salix reptans*, *pyrenaica* e *Lapponum*, fino al *salix alba*, che s'inalza oltre a 25 metri di altezza. I salici hanno ciò di comune, che i frutti consistono in capsule che racchiudono diversi semi avvolti di una leggera peluria bianca, le capsule sono riunite in amenti con foglie generalmente allungate, acuminate, munite di picciuolo. La larghezza relativa delle foglie può servire a dividerli in due divisioni, cioè i salici a foglie strette ed i salici a foglie larghe. Ciascuna di queste divisioni si partisce poi in diverse specie, caratterizzate per l'altezza della pianta, l'aspetto diverso degli amenti e delle foglie. Per distinguerle si osserva se gli amenti hanno corta o lunga pedunculo, se le squamme dei medesimi sono perenni o caduche, se le foglie sono lucide, glabre, setacee, pubescenti o coperte di peluria, su una o su tutte due le pagine, se i margini sono più o meno dentati. Altri caratteri per istabilire le specie sono dedotti da esperienze, come

(1) Deve essere questa specie di betula che nel paese del Nord (Norvegia, Norvegia, Lappone) si usa non solo alla concia delle pelli e delle reti, ma viene impiegata eziandio a far pane da scarpe ed a coprire i tetti delle case. Nei nostri monti si adopera per fabbricare scatole da tabacco.

sarebbe la colorazione diversa che si produce cuocendo le foglie o trattandole con alcuni agenti fisici e chimici, luce, calore, alcali, acidi, sali diversi, operanti in modo simultaneo e successivo. L'esame della scorza nelle piante adulte può eziandio contribuire a discernere le molte specie e varietà di salici. Ora il libro si sviluppa lentamente, e con esso il periderma, e l'involuppo erbaceo e parenchimo che lo ricopre continua a vivere, e la scorza si mantiene liscia e bigio-verdastra fino a dieci anni, in capo dei quali si stacca in falde a guisa del platano. Tale si è il salice a *foglie di mandorlo* (*salix amygdalina*), quando il periderma invece di svilupparsi nel parenchima rimane superficiale, la scorza, simile a quella del faggio, s'ingrossa e si conserva senza solarione di continuità per molti anni. Così il *salice salvia* e *selvatico* (*salix capreae*, franc. *saule marceau*, ingl. *goat willow*).

La scorza di questa specie di salice presenta varie sorta di colori. Secondo l'età, i primi ramoscelli sono sovente rossicci e pubescenti, poi glabri e verdognoli, nei vecchi rami e nel fusto sono cinerei con alcune screpolature.

Allorchè il albero cresce rapidamente e che il periderma si organizza negli strati esterni, l'involuppo erbaceo trova ostacolo al suo sviluppo e quindi cade, il che si manifesta con screpolature longitudinali della scorza. Quando ciò avviene per tempo, la scorza si fa presto grossa e largamente screpolata, somigliante alla quercia. Così avviene pel *salice bianco* (*salix alba*, franc. *saule blanc*, ingl. *white willow*) e per la varietà *salice vetrice* o *salice giallo* (*salix vitellina*), per il *salice fragile* (*salix fragilis*, ingl. *crack willow*). Se la modificazione di cui si è fatto cenno non succede che più tardi, la scorza che si produce è più sottile e meno profondamente screpolata: tale è il caso del *salice rosso* o *vimine* (*salix vimenalis*, franc. *osier*).

La scorza di alcuni salici è assai pregiata in certi paesi come materia conciante. Insieme a quella della betula, dei pini e degli abeti supplisce alla scorza delle querce nei paesi settentrionali, come nella Russia, nella Polonia, nella Danimarca, nella Svezia e nella Sassonia. Le specie che si adoperano a questo uso sono singolarmente il *salice caprea* ed il *salix fragilis* e *alba*. Dalla scorza dei salici si possono estrarre alcuni delle materie coloranti rosse, gialle e brune, non che una sostanza amara cristallizzabile, la salicina, che fino ad un certo punto può sostituire quella che si ottiene dalla scorza di china.

Pioppo (*populus*, franc. *peuplier*, ingl. *poplar*, ted. *Pappel*, spagn. *alamo*). — I pioppi sono generalmente alberi molto elevati, da 25 a 40 metri di altezza, con foglie generalmente così larghe come larghe, munite di lunga picciuola; sono circondati da una peluria o ranchiusi in capsulette rimasta in amento, con scorza liscia verdognola, talvolta cotonosa sulla pianta giovane e nei ramoscelli, a bigia più o meno bianca e screpolata nei vecchi rami e nel tronco.

I pioppi somigliano ai salici non solo per la qualità del legno e per la natura e proprietà della scorza, ma eziandio per il loro modo di moltiplicazione e pei luoghi che preferiscono. Si piacciono nei terreni freschi, leggeri, lungo le acque.

La diversa specie di pioppi si distinguono per diversi caratteri dei frutti, ma più volgarmente dalla forma ed aspetto delle foglie, dalle gemme e dalla scorza, ed ancora dal portamento dell'albero. Così le foglie sono lobate ed incavate, pelose e bianche nella pagina inferiore, con scorza a screpolature romboidiche nel *pioppo bianco* o *gattice* (*populus alba* e *canescens*, franc. *peuplier blanc* e *grisard*, ingl. *white poplar*, *grey poplar*) e così nel *tremolo* (*populus tremula*, franc. *tremble*, ingl. *aspen*; spagn. *temblon*) (1). Nel *pioppo nero* o *comune* (*populus nigra*, franc. *peuplier noir* o *bouillard*, ingl. *black poplar*, spagn. *alamo negro*) le foglie sono glabre e lucide (così le gemme), leggermente dentate, con screpolature longitudinali nella scorza. Il *pioppo piramidale* o *pioppo di Parma* o *lombardo* (*populus pyramidalis* o *fastigiata*, franc. *peuplier d'Italie*, ingl. *lombard poplar*, spagn. *alamo piramidal*) presenta caratteri somiglianti per le foglie e la scorza, ma differisce dal precedente (di cui probabilmente non è che una varietà) per la forma piramidale, nello stesso modo che la quercia piramidale è una varietà della *q. pedunculata*.

Oltre a queste specie, ve ne sono altre indigene del Levante e dell'America settentrionale, *pioppo del Canadà*, *della Carolina* e *della Virginia*. Queste ultime, oramai acclimatate da noi, ed interessanti per l'agricoltura e l'industria, si distinguono dalle nostre per la larghezza delle foglie, generalmente cuoriforme, verde, lucide e glabre, con fusto angoloso nei giovani, cilindrico e alquanto nudo nei vecchi tronchi (2).

La scorza dei pioppi contiene pure del tannino,

(1) Il tremolo differisce dal gattice non solo per la estrema mobilità delle medesime foglie, ma per il tacco assai più marcato dei peli e per le gemme vischiose.

2 Quello della Carolina si distingue da quello del Canadà per le foglie alquanto più larghe che lunghe, per i rami più angolosi e per la maggiore altezza che può raggiungere, superiore talora i 40 metri. Questa specie di pioppi cresce rapidamente e resiste benissimo ai venti più rigidi invernali. Ne abbiamo di quelli piantati da otto anni a San Maurizio Canavese, che superano i 15 metri d'altezza. (L.)

ma in minor quantità che quella delle querce e dei salici. In essa si trova la *populina*, principio immediato che ha molta relazione colla salicina.

Viene poi piante spettanti *amentacee*, che abbiamo fin qui registrate, stanno le spettanti non amentacee, tra le quali menzioneremo la olmacea e la celtidea.

Olmo (*ulmus*, franc. *orme*, ingl. *elm*, spagn. *olmo*). — Genere di alberi di 20 fino a 45 metri di altezza, con frutti contenuti da un seme lenticolare, munito di una larga ala foglacea, e riuniti a fascetti ascelli, con foglie caduche, ovali od elittiche, appuntate, inegali alla base, dentate a sega, scabre al tatto, disposte sullo stesso piano. Nei rametelli e nei giovani olmi la scorza è liscia, nei grossi rami e nei vecchi olmi è screpolata. Nell'olmo comune o campestre (*ulmus campestris*) somiglia a quella della quercia. In alcune varietà la strato suberoso si sviluppa notevolmente nella prima età della pianta, e forma una sorta di sovero bruno, ma pochissimo elastico, il quale può tuttavia screpolarsi largamente, per cui i rami paiono muniti di ale di sovero, che si distaccano colla invecchiare della pianta.

La scorza del olmo è assai ricca di tannino (se contiene quanto il rovere) e di materia gommosa, è però poco usata per conciare le pelli.

L'olmo montano (*ulmus montana* o *latifolia*, franc. *orme blanc* o *de montagne*, ingl. *wych elm*) si distingue dal precedente per la posizione dei semi, circondati egualmente dalla ala foglacea, foglie più larghe, più scabre e più accuminate al vertice, rami flessibili pendenti, meno regolarmente ordinati sullo stesso piano. Mentre l'olmo campestre si pasce delle valli e dei piani umidi ed aberiosi, olmo montano si contenta di tutto, e viene sui monti e sui colli, anche nei terreni secchi, e perfino nelle fessure delle rocce. La scorza di quest'olmo, come di altre specie e varietà, è poco usata si conciatori.

L'*olmo d'America* o *del Canadà* (*ulmus Richardi*, franc. *orme d'Amérique*, ingl. *pelbow tree*) si distingue immediatamente dall'olmo pel frutto tondeggiante gibboso, della grossezza di un pisello, con due semi, e per la scorza che si differenza dell'olmo, si mantiene sempre liscia e bianca e nel vecchiare si distacca in lamine a modo del platano. Sottile scorza somiglia pure a quella del frassino. Questo albero cresce più presto dell'olmo sui quale può innestarsi. Ha su questo il vantaggio di non essere attaccato dai nostri insetti, e di resistere maggiormente alle alterazioni. Sarebbe utile di propagarlo maggiormente nei nostri climi, a cui si adatta benissimo (1).

Carpino solo per memoria il *bagolaro* (*spaccasassi* o *tenacera* (*celtis australis*, franc. *micocoulier*, ingl. *nettle tree*, spagn. *almez*), albero di 14 a 15 metri che ha foglie ovate oblunghe, molto scabrose, somiglianti a quelle dell'ortica, d'onde il nome inglese di ortica in albero, con frutto sferico della grossezza di un cece, scorza sottile, liscia, bianca, anche negli individui vecchi somigliante a quella del faggio. Contiene materie tintoriali e concianti. Il bagolaro è molto abbondante nelle valli di Lanzo, in cui si coltiva particolarmente per legno da frusta (2).

Negli alberi a fiori e petali distinti abbiamo poche piante da citare, utilizzabili per le scorze da conciare. La maggior parte di queste formacono piantagioni delle foglie conciantì ad esempio, il corbezzolo, il rododendro, il ligustro.

Nella famiglia delle ericinee troviamo diversi arbusticelli, come l'arbutus unedo e uva ursi, l'erica, ecc.

Corbezzolo od *albatro* (*arbutus unedo*, fr. *arbousier fraise* o *fraisier en arbre*, ingl. *strawberry tree*, spagn. *madrono*). — Alberetto che non supera quasi di là di 5 o 6 metri, assai comune nei monti dell'Italia centrale, nei contorni dei boschi misti; così nella Corsica, Sicilia, Sardegna, nell'Algeria. Si pasce dei luoghi secchi e sassosi, è assai meno abbondante nelle colline del Monferrato, ove scarsamente fruttifica, non si vede quasi più nei nostri monti alpini.

Ha le foglie persistenti, coriacee, lustre, elittiche, lanceolate, con piccoli rami e somigliano alquanto a quelle del lauro, con fiori a grappolo e frutti rossi, lucidi, simili a grosse fragole, con scorza di color bruno rossiccio e leggermente screpolata longitudinalmente negli individui adulti. La scorza come le foglie si adoperano talora per conciare le pelli.

Uva d'orso (*arbutus uva ursi* o *arctostaphylos officinalis*, franc. *arbousier raisin d'ours* o *busserole*). — Piccolo arbusto a fusto erto strisciante, che viene nei paesi freddi e sui monti, ha foglie persistenti, coriacee, lustre, con breve picciuolo, ovale ottuso e somiglianti in ciò a quelle del mirtillo e del bosso, ma con margine non rivoltato all'indietro, fiori in grappoli terminali che sortono dal mezzo delle foglie. I frutti sono bacche globose della grossezza di un pisello *cocci* di gusto dolciogno acerbo. La scorza, ma specialmente le foglie sono adoperate nella concia delle pelli. Sottile maniera di concia è comune in alcune parti della Russia, come a Kasan.

Rododendro (*rhododendrum* fr. *rosage*). — Arbusticelli a fiori terminali, infundibuliformi, a cinque lobi, foglie coriacee persistenti, i quali abitano go-

(1) Nel Giardino Botanico di Torino se ne può vedere un individuo di gran dimensione assai rigoglioso.

(2) A Barcellona, vicino a Chieri, se ne trova un individuo enorme.

neralmente regioni montuose dell'Europa, dell'America e dell'Asia. Non menzioneremo che i *rhododendron ferrugineum* o *rosa delle alpi* (fr. *laurier rose*, o *rose des alpes*), che ha foglie ovali, lanceolate, con brevi peli d'un verde lucente alla pagina superiore, squammose e dapprima biancastre poi ferrugginose nella pagina inferiore. Piuttosto che la scorza, si adoperano le foglie nella concia.

Così non faremo che menzionare il *mirtillo* (*vaccinium myrtillus*; franc. *airelle*), famiglia delle vaccinicee, ordine delle gamopetale, piccolissimo arboscello di 0,50 di altezza, che viene sui monti in siti freddi ed umidi, il quale tagliato a modo dell'erba fornisce una materia conciante di assai buona qualità.

Nelle piante dialipetale o polipetale, cioè con fiori a petali liberi, abbiamo una certa quantità di materie concianti e specialmente fornite dai generi *tamarix*, *hyppocastanum*, *coriaria*, *pistacia*, *rhus*, *robinia*, *acacia*, *cæsalpinia*, *mimosa*, *cratægus*, *mespilus*, *sorbus*, *myrtus*, *punica*, *cornus*. Quasi tutte contengono concia nella scorza e nelle foglie. Alcune, come quelle che appartengono alle famiglie delle papilionacee, cesalpinee, leguminose, amigdalee, pomacee, anacardiacee e mirtacee, ne contengono pure nel frutto esempio, il *tamarindo*, il *bablah*, l'*algarobilla*, il *dividivi*, il *nespolo*, il *sorbo*, il *melagrano*, il *corniolo* ed il *castagno d'India*.

Il *tamarisco*, *tamarice* o *scopa marina* franc. *tamarin*, ted. *Tamarisken*, spagn. *taraji*, è un genere della famiglia delle tamariscinee, costituito da arbusti od alberetti che raggiungono al massimo i 10 metri, generalmente di 4 a 5 metri, a rami allungati, gracili, con foglie piccolissime, sessili, caduche, lineari, lanceolate, acute, ingguinanti ed embricate, le quali gli danno alquanto l'aspetto del cipresso, con fiori piccoli, disposti a grappoli cilindrici a modo di spighe. La scorza è un po' screpolata nelle piante di qualche anno. Essa contiene una certa quantità di tannino, ed è talora utilizzata alla concia delle pelli, come lo sono le foglie.

Si conoscono diverse specie e varietà di tamarisco, tra le quali il *tamarisco di Francia* (*tamarix gallica*), il *tamarix anglica*, il *tamarix africana*.

Il tamarisco si piace particolarmente nei terreni sabbiosi e salmi in riva alle acque. Somiglia pel suo modo di vivere al salice.

Il complemento descrittivo delle materie concianti, *scorze*, sarà dato nell'*Appendice* al volume seguente.

Le descrizioni relative alle radici ed ai bulbi, ai legni, alle foglie, ai frutti, alle galle, agli estratti tannici, al tannino artificiale e naturale si troveranno ai seguenti vocaboli, che qui mettiamo in quadro, a seconda delle parti della pianta che particolarmente sono adoperate per la concia.

Radici concianti.

Statice (*statice coriaria* e *limonium*).
Arnica (*arnica montana*).
Dentellaria (*plumbago europea*)
Ratania (*krameria triandra* o *ixina*).
Reobarbaro (*rheum palmatum* e *undulatum*).
Piretro (*anthemis pyretrum*).
Potentilla (*potentilla reptans* e *anserina*).
Acetosella acquatica (*rumex aquatica*)
Bistorta (*poligonum bistorta*)
Tormentilla (*tormentilla erecta*).
Mangle (*rhizophora mangle*)
Felce (*polypodium filix* e *aspidium*)
Scilla (*scilla marittima*).

Legni concianti.

Castagno (*castanea vulgaris*).
Quebracho (*aspidosperman quebracho*).

Foglie concianti.

Sommacco di Francia o *redoul* (*coriaria myrtifolia*).
Sommacco vero (*rhus coriaria*).
Sommacco di America (*rhus typhina*, *rhus glabra*)
Sommacco d'Africa o *thezera* (*rhus pentaphylla*)
Sommacco di Venezia o *scotano* (*rhus cotinus*).
Sommacco della Cina (*rhus semialata*).
Lentisco o *sondro* (*pistacia lentiscus*)
Terebinto (*pistacia terebinthus*).
Prugno selvatico e *spinoso* (*prunus insititia* e *spinosa*).
Rosa selvatica (*rosa canina*).
Nespolo (*mespilus*)
Cotogno (*cydonia vulgaris*)
Sorbo (*sorbus domestica* e *aucuparia*).
Corniolo (*cornus mascula*).
Mirto o *mortella* (*myrtus communis*).
Henné (*lawsonia inermis*).
Carciofo (*cynara scolymus*).
Cicuta (*conium maculatum*)
The (*thea sinensis*).

Oltre alle foglie di molte piante già descritte nelle *scorze*, come *quercia*, *castagno*, *corbezzolo*, *uva orsina*, *tamarisco*, ecc.

Frutti concianti.

Vallonea (*quercus ægilops*).
Mirabolani (*terminalia citrina*, *t. bellerica*, *t. chebula*).
Emblici (*phillanthus emblica*).

Melagrano (*punica granatum*).
Dividivi o *libidibi* (*cæsalpinia coriaria*)
Babiah o *baliboiahe* (*acacia vera*, o *nilotica* e *acacia farnesiana*).
Algarobilla (*prosopis* o *inga*).
Anacardio (*anacardium occidentale*).
Noci d'areca (*areca catechu*).

Diversi frutti di piante di cui si fa cenno nel gruppo delle *scorze*, come il *sorbo*, il *castagno d'India* ed altri in istato d'incompleta maturazione, per esempio, l'uva, i *peri* ed i *meli* più o meno acerbi, contengono materia conciante.

Galle od escrescenze prodotte dalla puntura d'insetti sui rami, sulle foglie e sui frutti

Galle di quercia e *knoppern* (*quercus sessiliflora* o *pedunculata*, *quercus infectoria*)
Galle di tamarisco (*tamarix sp.*).
Galle della Cina (*rhus semialata*).
Galle di Tunisi
Galle o *pomi di Sodoma*.

Estratti di legni, di foglie, di frutti.

Caccu o *catecku* (*areca catechu*).
Gambier o *gambir* (*nauclea* od *uncaria gambir*, *terra japonica*).
Kino d'Africa (*pterocarpus erinaceus*).
Kino d'Amboina (*pterocarpus marsupium*)
Kino d'India (*butea frondosa*)
Kino d'Australia (*eucalyptus resinifera* ed altri dello stesso genere)
Kino di Giamaica (*coccoloba uvifera*).

Rimanderemo alla parola TANNINO il trattato dei principi immediati tannici a cui si attribuisce singolarmente la proprietà conciante delle pelli. Allo stesso vocabolo si dirà del tannino artificiale e dei metodi per saggiare le materie concianti.

L'azione sulle pelli, cioè la trasformazione di queste in cuoi è studiata alle parole CONCIA, PELLI e CUOI.

APPENDICE

ACRIDINA, $C^{14}H^{9}Az$ (*chim. gen.*). — L'antracene si accompagna di parecchi prodotti basici, uno dei quali fu ottenuto libero da Graebe e Caro. Per separarlo dall'antracene *grezzo*, cioè non purificato peranco coi dissolventi, si tratta coll'acido solforico diluito e bollente. Si filtra il liquido, gli si aggiunge del cromato di potassa, e si ha un precipitato quasi insolubile nell'acqua fredda, solubile in moltissima acqua bollente. È un sale cristallizzabile in begli aghetti di colore arancione, da cui coll'ammoniaca si separa l'acridina.

Quando è pura non ha colore; cristallizza in laminette; si fonde a 107°, alla quale temperatura comincia a sublimare. Distilla inalterata a 360°, e più facilmente se vi si spinga una corrente di vapore acqueo. Pochissimo si discioglie nell'acqua fredda, alquanto di più nella bollente, con facilità nell'alcole e nell'etere. Si libera che combinata intacca con forza le membrane mucose: la sua polvere è irritante in alto grado. Agisce eziandio acremente sulla pelle, onde il nome di acridina.

Sali di acridina. — Gialli ed aranciati; in soluzione diluita sono fluorescenti in azzurro.

Il *cloroidrato* è di colore arancione, ma nel seccare sbiadisce e diventa giallo, contiene meno acido cloridrico di quanto importerebbe la formola

$$C^{14}H^{9}Az,ClH.$$

Il *solfato*, per lo contrario, mostrò di corrispondere alla formola normale $(C^{14}H^{9}Az)^{2}H^{2}SO^{4}$.

AGONIADINA (*chim. gen.*). — Dalla corteccia della *plumeria lanceifolia*, od agoniada, che si usa nel Brasile come febbrifugo, Peckolt estrasse, fra i varii prodotti, un principio cristallizzabile, cui diede nome di *agoniadina*.

Possiede una composizione quasi identica coll'arbutina, poichè i dati analitici conducono alla formola $C^{10}H^{14}O^{6}$. È solubile nell'acqua bollente, che la depone in fiocchi nel raffreddare; si scioglie appena nell'etere, facilmente nell'alcole bollente, nell'alcole eterificato e nel solfuro di carbonio; le soluzioni diluite la forniscono in aghetti setacei, uniti a stella, le concentrate in mammelloni cristallini. Non possiede odore, ha sapore amaro. Al calore si fonde ma non si sublima. L'acido solforico diluito non la discioglie che a caldo, facendo bollire la scoppia con ingenerazione di glucoso. La stessa acido concentrato la scioglie colorandosi di giallo d'oro, che indi passa al verde. Se vi si aggiunga dell'acido nitrico, il giallo si fa cupo e si depongono fiocchi cristallini.

Si scioglie nelle lisciive alcaline.

AMIDO (AZIONE DELLA DIASTASIA SULL') (*chim. gen.*). — Parlando de l'amido nel vol. 1° di questa Opera, si disse come per l'azione della diastasia si converta in destrina ed in glucoso, ed è pel fatto di tale conversione che l'amido del orzo si saccarifica dapprima, indi fermenta di fermentazione alcoolica, onde si ha la *birra*, è per esso che si ritrae l'alcole dalla farina dei cereali, onde l'alcole di grano, di cui la Germania è produttrice copiosa. Avendo adunque l'azione saccarificante della diastasia un'importanza doppia, scientifica e industriale, reputammo utile di riferire in questa *Appendice* i risultati delle nuove indagini eseguite in proposito dallo Schwarzer, pubblicate nell'anno 1870.

1° La trasformazione dell'amido per l'influsso della diastasia riesce tanto più rapida, quanto più è la proporzione di essa e quanto più elevata la temperatura, purchè si rimanga entro i termini al di là dei quali comincia a perdere di forza e si coagula.

Quando l'estratto di malto (che contiene la diastasia) sia scaldato a 70° prima di mescerlo coll'amido ridotto in colla, e questo sia pure scaldato a tal grado, la reazione procede lenta, e tanto più quanto fu protratta più a lungo l'azione del calore. Ciò dimostra la necessità di non spingere troppo in alto il grado di calore; e sembra che la diastasia soggiaccia ad una vera coagulazione, dacchè un

estratto di malto liquido comincia a diventare torbido verso a 50° e mentre il torbido è maggiore a 60°, ed il liquido appare opaco a 70°.

2° Saggiando coll'iodo la colla di amido sacrificata, di mano in mano che l'azione va innanzi, allorchè l'iodo non dà più coloramento la formazione dello zucchero può dirsi compiuta, seguitando ad incontrare colla diastasa poco più si ingrossa di zucchero, come di già osservata in precedenza dal Musculus.

3° A qualunque temperatura comprese tra 50° e 0°, possono variare le proporzioni delle diastasi ma in ultimo termine si produce sempre una quantità di zucchero che rimane tra il 50 al 52 per 100 dell'amido adoperato. Supponendo che l'amido si sdoppia in glucosio e destrina, il calcolo condurrebbe a 52,6 per 100 di zucchero prodotto, cioè all'incirca quanto lo dà dall'esperienza. Il Vogel aveva già verificato che si ne trae 52,7 per 100. La stessa Pavy asserì che tra 5° e 10° al di sotto di 0° si produce soltanto 38,2 per 100 di glucosio, ma lo Schwarzer osservò che tenendo il liquido in movimento frequente, mentre una parte dell'acqua si riduce in diastasi, nella parte liquida che seguita 0° si conteneva 52,7 per 100 di zucchero al termine dello sperimento.

4° Quando il calore oltrepassa i 60° si forma meno di glucosio che a temperature meno elevate, ma può dirsi che 60° corrisponda al limite in cui la trasformazione decresce, perchè torna difficile di verificare in modo assoluto il detto grado.

La proporzione di lo zucchero a 70° non arriva che a 27 per 100, e qualora si scalda anche l'estratto di malto a 70° prima di mescolarlo coll'amido, e si eviti qualunque raffreddamento, si riesce costantemente a tali quantità che poco si scostano da quel numero. Non pertanto le proporzioni ottenute di glucosio può variare da 27 a 50.

Considerando frattanto a ciò, che a 70° lo zucchero non va oltre il 27, sebbene come la reazione dell'amido e che al di sotto di 60° la reazione monstrosa si manifesta non a tanto che lo zucchero non arrivi a 52 per 100 all'incirca, si fa palese che l'azione della diastasi differisce specificamente se le due temperature, nel primo caso, cioè a 70° l'amido si converte in un equivalente di glucosio e tre equivalenti di destrina, mentre nel secondo si ottiene un equivalente di zucchero per uno di destrina.

5° Quando si tiene per un certo tempo l'estratto di malto a 70°, esso soggiace ad una tale mutazione, per cui, operando poscia a temperature minori l'amido non fornisce mai al di là di 27 per 100 di glucosio.

6° Una colla di amido che fu trattata a 70° coll'estratto di malto, e che rendesse di già 27 p. 100 di glucosio, qualora si mescolata con nuova diastasi non indebolita, scorso un certo tempo, ne fornisce 52 per 100, dalla qual cosa apparisce che la destrina può essere convertita in glucosio.

7° Schwarzer non crede che l'amido, a somiglianza del glucosio, si sdoppi in glucosio e destrina a seconda dei loro rispettivi equivalenti; opina piuttosto che dapprima dia nascimento a destrina e che la destrina ceda dell'acqua per convertirsi in glucosio; la destrina poi, per la perdita dell'acqua perderebbe eziandio mutandosi in una forza trasformatrice. Ma se equivalenti di glucosio sia sottratto tra la destrina rimanente e la diastasi riconoscerebbe la reazione, onde succederebbe nuova formazione di zucchero. Guérin Varry e Pavy trovarono di fatto che allorquando lo zucchero fu convertito in alcole per fermentazione, se ne ingenera del nuovo dalla destrina presente in modo parziale od in totale.

Passando alle applicazioni utili che si possono ritrarre dalle osservazioni precedenti, si fa manifesto che la temperatura di 65 a 60° nella saccarificazione dell'amido dev'essere tenuta presente, e particolarmente quando si prepara a lungo, e se pure si ottengono buoni risultati tanto nella fabbricazione della birra quanto in quella dell'alcole, ciò deriva senza fare di dare una proporzione abbondante di diastasi. Siccome poi la liquefazione dell'amido è conseguita più facilmente a temperatura oltre i 60°, così potrebbe cominciare da un calore di 65° perchè si faccia la colla, raffreddare con acqua sino a 60° dopo avvenuta la liquefazione, operare operare col malto parte a 65° e parte tra 60 a 63°.

ARSENIATI DI CHININA (chim. per.). — In questo articolo vengono riassunte per sommi capi le conclusioni di uno studio speciale intrapreso sugli arseniati di chinina da F. Bertiaux (1866), prima del quale studio non si aveva una precisa cognizione dei composti salini formati dall'unione chimica dell'acido arsenico colla chinina.

Arseniato monochininico. ($C^{20}H^{12}N^2O^2$ H^3AsO^4 + + $2H^2O$). — Si ottiene l'arseniato monochininico sciogliendo 14,2 p. di chinina anidra e 32,6 p. di acido arsenico ordinario e cristallizzato in 300 p. circa di alcole, ed evaporando la soluzione a bagno maria fino a che non è ridotta a metà del suo volume, quindi lasciando il liquido sotto una campana presso un vaso contenente dell'acido solforico, si formano molti cristalli che lavati con poco alcole, debbono essere asciugati tra carta bibula.

L'arseniato monochininico forma cristalli aciculi o piccoli, di forma prismatica, che sembrano a base obliqua, e contengono 2 molecole d'acqua di cristallizzazione; ma quelli ottenuti dall'acqua madre ne contengono minore quantità. È più solubile nell'acqua dell'arseniato di chinina, arrossa la carta di tornasolla, e con nitrato d'argento forma dapprima un precipitato bianco-rosastro, che non una

discreta quantità di precipitante diviene rosso-scuro. Per l'azione dell'acqua bollente si scompone in arseniato bichininico ed acido arsenicico libero.

Arseniato dichininico, $2(C^{20}H^{24}Az^2O^2)H^3AsO^4 + 8H^2O$. — L'arseniato dichininico, o arseniato neutro delle farmacie, si ottiene facilmente facendo combinare 2 mol. (6,48 p.) di chinina anidra con 1 mol. (1,42 p.) di acido arsenico normale cristallizzato; sciolto l'acido in acqua o, meglio, nell'alcole (50 p.), si unisce ad esso la base e si scalda moderatamente finchè non è tutta disciolta; e per il raffreddamento cristallizza il sale con 8 mol. d'acqua di cristallizzazione se si adopera acqua come solvente, con 6 mol. d'acqua se si adopera alcole, e se adoperasi alcole forte, ne contiene anche di meno.

Preparando l'arseniato dichininico per la reazione del solfato di chinina coll'arseniato monopotassico (processo proposto dal prof. P. La Cava), si ottiene misto ad arseniato monochininico, ma facendo avvenire la doppia scomposizione tra un peso molecolare di solfato di chinina del commercio (solfato dichininico) ed un peso molecolare di arseniato dipotassico (arseniato neutro di potassa delle farmacie), si ha un prodotto puro e senza perdita significante.

L'arseniato dipotassico non è nel commercio dei prodotti farmaceutici, ma ognuno potrà sempre preparare una soluzione di questo sale sciogliendo 18 parti di arseniato monopotassico (arseniato di potassa delle farmacie) in piccolo volume d'acqua, ed aggiungendovi 5 o 6 p. di potassa caustica pura, ovvero aggiungendo tanta lisciva di potassa quanta occorre per portare a perfetta neutralità il liquido: così operando l'arseniato monopotassico si converte in arseniato dipotassico, e la soluzione può essere senz'altro adoperata per preparare il corrispondente sale di chinina.

Chi invece avesse l'arseniato dipotassico bell'e preparato, ne dovrebbe pesare 21,82 p. e scaldare con tant'acqua quanta può bastare per sciogliervelo. Ottenuta nell'un modo o nell'altro la soluzione concentrata del sale potassico, si pongono 87,2 p. di solfato di chinina del commercio in otto o dieci volte il proprio peso d'alcole rettificato, si scalda a bagno maria fino quasi all'ebollizione, poi si uniscono le due soluzioni ben calde, e la mescolanza si tiene in un bagno maria a 60 o 70° C. per una mezz'ora circa. Pochi momenti dopo si vede intorbidarsi il liquido e deporsi un sedimento cristallino, che è solfato di potassa insolubile nell'alcole, il quale si produce per la doppia decomposizione dei due sali posti a reagire tra loro, mentre l'arseniato dichininico rimane in soluzione nel liquido alcolico

$$\left.\begin{matrix} AsO''' \\ K^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ C^{20}H^{24}O^2Az^2,H \\ C^{20}H^{24}O^2Az^2,H \end{matrix}\right\} O^2 = \left.\begin{matrix} SO^{2''} \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} AsO''' \\ C^{20}H^{24}O^2Az^2,H \\ C^{20}H^{24}O^2Az^2,H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Tre o quattro ore dopo si filtra per separare il solfato di potassa, che si deve lavare sul filtro con alcole caldo, e tutto il liquido filtrato si pone ad evaporare fino al quinto circa del suo volume in una storta per riottenere la maggior parte dell'alcole impiegato; poi alla soluzione concentrata ancora molto calda si aggiunge dieci volte il suo volume d'acqua ben riscaldata, si fa bollire per un quarto d'ora, e in ultimo si lascia il liquido in quiete, affinchè il sale possa cristallizzare. Se non si aggiungesse l'acqua alla soluzione alcolica concentrata, si potrebbe deporre l'arseniato dichininico con 6 mol. d'acqua, e non con 8 mol., che è, come abbiamo veduto, l'ordinario stato d'idratazione di questa sostanza.

Il sale che per tal processo si ottiene ha tutte le proprietà che gli autori di chimica farmaceutica gli attribuiscono, vale a dire, è neutro alle carte di laccamuffa, cristallizza in bei prismi lunghi, esili e fragili, spesso di aspetto setaceo, intorno ai quali siamo ben contenti di dare notizie, per quanto è stato possibile, precise, le quali ci sono favorite dal professore cav. Luigi Bombicci.

I cristalli de l'arseniato dichininico con 8 mol. di acqua di cristallizzazione (fig. 151 e 152) hanno abito acicolare o bacillare, e di frequente sono riuniti in fascetti che presentano scanalature (fig. 154) o vacuità assili (fig. 153). Essi sono birefrangenti, polarizzano assai fortemente la luce e sembrano a

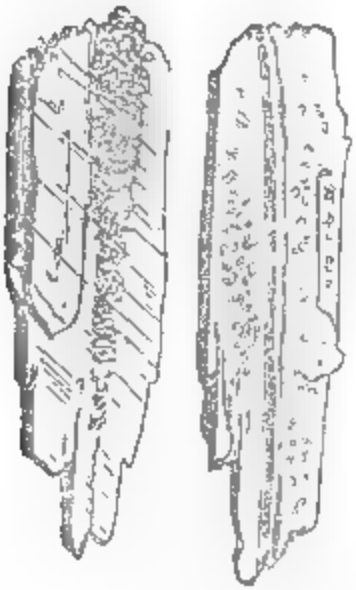
Figura 151.

Figura 152.

due assi ottici; ma per potersene accertare bisognerebbe avere una sezione normale all'asse, ciò che è stato impossibile. La forma cristallina più frequente

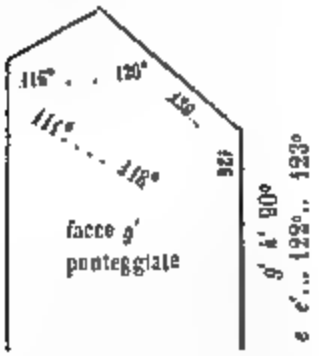
è quella della figura 151, e spesso le facce sono striate o punteggiate (fig. 153). Per questi caratteri, come per l'aspetto generale, sembra doversi riferire al sistema *monoclino* la loro forma cristallina, potrebbero essere *triametrici*, ma l'emiedria geometrica di alcuni cristalli induce a preferire la prima supposizione.

Figura 153. Figura 154.



Quanto alla solubilità dell'arseniato dichiinico,

Figura 155.



non abbiamo da aggiungere al poco che già si conosce che questo: 1 p. di sale anidro richiede 444 p. di acqua stillata a 14° c. per sciogliersi.

ARSENICO (RICERCA DELL') **NEI CASI DI AVVELENAMENTO** (*chim. tox.*) — Il direttore di quest'Opera, avendo avuto più occasioni di cercare l'arsenico in casi di perizie legali, e studiando le varie maniere indicate dagli autori per tale effetto, affine di scegliere il migliore, fermò l'attenzione sul fatto che, comunque si preferisse l'uno o l'altro, s'incorreva sempre nell'inconveniente di perdere una parte del principio tossico. In conseguenza di ciò egli si pose a indagare se, modificando le maniere di operare, non si potesse riuscire ad un metodo, col quale ottenere tutto l'arsenico, od almeno averne di certo nella materia residua la parte non istolta, e, dopo varii tentativi, giunse a combinare un procedimento più semplice dei conosciuti, con che non rimane il dubbio di sperdimento, e che pure dà il mezzo di ottenere separato l'arsenico da tutti gli altri metalli e particolarmente dall'antimonio.

Tale procedimento fu esposto nella tornata del 22 di aprile 1871 dell'Accademia delle scienze di Bologna, e qui si riportano per estratto quelle porzioni del discorso in cui sono descritte le cose più essenziali, e indicate le esperienze eseguite, valendoci delle stesse parole dell'autore.

« Pesati 90 gr. di fegato di bue ed altri 90 di polmone, li feci tagliuzzare minutamente, e li stemperai in 50 c. c. di acqua stillata, poi vi aggiunsi a poco a poco 200 gr. di acido solforico purissimo, a 65°,5 dell'areometro di Baumé, in cui aveva sciolto 2 cent. di As^2O^3, procurando che durante la mischianza si svolgesse il meno possibile di calore. Presa una storta tubolata, di capacità tre volte tanto della poltiglia liquida, v'introdussi questa per la tubulatura con imbuto di lungo collo, e lavai l'imbuto con un poco dell'acido solforico che aveva tenuto in disparte. Ciò eseguito, montai l'apparecchio come dissi più addietro, ma colla storta e il palloncino in bagno d'olio, e caricai il pallone di sviluppo del gas cloridrico con 200 gr. di sale comune e il necessario d'acido solforico. In sul primo sviluppo del gas cloridrico non riscaldai i bagni ad olio, lasciando che la poltiglia della storta si fosse saturata dell'acido gassoso, ma quando vidi la saturazione a termine, in allora mi feci a scaldarli, tenendoli a temperatura che non iscendesse al di sotto dei 105° nè oltrepassasse i 110°. Tale cautela era indispensabile, perchè a temperatura più bassa la reazione sarebbe proceduta troppo lenta, a più elevata si correva pericolo che s'ingenerasse dell'acido solforoso.

« L'operazione procedette regolarissima; la sostanza organica si spappolò, si rabbrunì e formò un liquido nero come cosa incarbonita; non si produsse spumeggiamento che per breve tempo, e senza pericolo di trabocco; distillò un po' di liquido giallicciò nel palloncino, e bastarono altri 200 gr. di sale comune coll'acido solforico relativo perchè la reazione fosse compiuta. Nella prima boccia a tre gole aveva versato 150 c. c. di acqua, ne tenni in pronto altre simili per mutarle quando mi accorsi che l'acqua era

quasi intera di acido cloridrico e il mistero fu per cinque o sei volte, così che ebbi cinque o sei soluzioni cloridriche limpide prive affatto di acido solforoso, e che trattai con corrente di acido solfidrico. La prima ingrossò subito e depose molto fiocchi di solfuro di arsenico, la seconda ingrossò, ma depose meno, e così le seguenti fino a che l'ultima non diede più segno di contenere composto arsenicale. A raccogliere tutto l'arsenico, trattai nella storta le utilità del palloncino e feci passare nuova corrente cloridrica sviluppata da 70 gr. di sale comune, ottenni due soluzioni di acido cloridrico non traccie percettibili appena, di cloruro d'arsenico.

« Determinate le migliori condizioni del processo, spetta poi altro le indagini per accertarmi 1° come si comportano il solfuro d'arsenico usato in confronto dell'acido arsenioso, 2° come un arseniato, 3° come un composto antimoniale.

« Operando nel modo identico a quello già descritto, e introducendo una volta il solfuro derivante da due centigr. di acido arsenioso, altra volta 3 centigr. di arseniato di soda cristallizzato, e la terza una quantità indeterminata di tartaro emetico, ebbi nel primo e secondo caso la conversione dei due composti arsenicali in cloruro d'arsenico, come col l'acido arsenioso, e colla stessa sollecitudine, nel terzo non si ingenerò prodotto volatile di antimonio. Dunque se che il corpo vendico si trovi nel cadavere in uno degli stati o di arsenico bianco, o di arseniato o di realgar, o di arsenuto, ovvero, posto anche che l'acido arsenioso, somministrato per avvelenamento, sia convertito in solfuro abbondo nei vasi, o durante la putrefazione del cadavere, comunque insomma vi si riscontri l'arsenico, esso si estrarrà fuori in cloruro volatile ed è trasportato fuori della sostanza organica dalla corrente gassosa dell'acido cloridrico. Se poi fosse commisto con antimonio (e questo può succedere quando per vomitare il vomito nel paziente fosse stato propinato dell'emetico), anche in tal caso l'arsenico esce da solo mentre l'antimonio rimane fisso nel residuo della storta, per cui si evita il pericolo di avere insieme due corpi, arsenico e antimonio, discernibili bensì per varie caratteri chimici, ma non pertanto somiglianti per altri.

« Quando si abbia la soluzione cloridrica arsenicale e vi si gorgoghi l'acido solfidrico, l'arsenico si depone in solfuro, come è noto, ma se trattisi di quantità tenuissima, il solfuro d'arsenico tarda molto a raccogliersi in fiocchi e a deporsi, per cui si suole tenere il liquido in bagno tepido, affinché succeda più sollecitamente la voluta precipitazione. È questo un accorgimento [illegible] se la proporzione del solfuro sarà troppo esigua, ad un prezzo di ingrossare, cercando se, [illegible] di un altro liquido, non solubile nell'acqua, ma capace di sciogliere o di avvilappare il solfuro mentovato, si venisse a separarlo compiutamente e a concentrarlo in piccolo volume di solvente e di involvente. Feci esperienza col solfuro di carbonio liquido non miscibile con acqua, e l'effetto fu tosto conseguito. Quando adunque si abbia un grande volume di liquido acquoso acido, che contenga in sospeso minime quantità di solfuro arsenicale, non si ha che a versarvi una certa dose di questo, dibattere con forza più e più volte, mettere a posare, e il solfuro di carbonio si raccoglierà al fondo, in globetti circondati da una pellicola di solfuro d'arsenico, e il liquido acquoso rimane perfettamente schiarito. Siccome poi il solfuro di carbonio è volatile e spontaneamente, così, separato dall'acqua per decantazione col mezzo del feltro su cui si arresta e posto a evaporare, formerà come residuo fisso il solfuro metallico di cui si era impadronito.

« Ma se una ricerca regolare dell'arsenico nella soluzione cloridrica convenga procedere per mezzo diverso, compartendola in varie porzioni. La prima porzione si verserà in bottiglia contenente zinco metallico puro, e si avrà idrogeno arsenicato, riconoscibile dall'anello di arsenico e dalle macchie che si ottengono nella maniera nota, la seconda può esplorarsi col acido solfidrico per averne solfuro di arsenico, la terza con rete di rame metallico per la reazione indicata da Reinsch, la quarta con protocloruro di stagno, con che si depone arsenico ridotto, la quinta può essere ossidata con acido cloridrico e clorato di potassa, ed eseguire le opportune operazioni per conseguire il precipitato di arseniato ammoniaco-magnesiaco, la sesta, dopo ossidata coll'acido nitrico e evaporata a secco, si può esplorare col nitrato di argento ammoniacale.

« Non descriveremo qui i particolari necessari per riuscire nelle reazioni designate, perchè conosciutissimi dagli analizzatori.

« Due cose converrà tuttavolta che accenni circa alle manipolazioni che si riferiscono alla determinazione qualitativa dell'arsenico, sulle quali credo che importi di procedere diversamente da quanto si costuma dai comunemente, una si riferisce alla condizione dell'anello arsenicale, e l'altra alla combustione dell'idrogeno arsenicato.

« L'anello arsenicale, deposto che sia entro il tubo di vetro per cui il gas fluisce e precisamente nel tratto che si tiene a temperatura del rosso incipiente, suole poi essere convertito in sublimato di acido arsenioso con rendere il tubo a qualche distanza dal suolo stesso, da un lato e dall'altro, e portando il tronco in fiamma di lampada ad alcool, tenendolo con inclinazione di 35 gradi. Entra un affluxo di aria, il cui ossigeno, incontrando l'arsenico, lo ossida e converte in sublimato di acido arsenioso. Ma, qualora non si abbia l'abitudine di questa esperienza, si corre rischio di perdere del

prodotto, perchè dei fumi arsenicali escono dall'alto, e tendono a rifluire in basso. Io preferisco di prendere il tubo intero coll'ancilla, il quale per un caso ad un superiore di pagra andamento, permette tra il cannello e l'aspiratore un tubo a tre bolle con entro un po di solfuro sicuro, e svolgere colla lampada in luogo in cui si depone l'ancilla. L'arsenico è secco e si depone più oltre nella parte fredda, e qualora sfuggi dell'acido arsenioso, esso è fermato dal liquido alcalino.

« Quanto alla combustione dell'idrogeno arsenicale, si adopera per comodo l'apparecchio a cannello e a refrigerante, detto di Flandin e Danger dal nome degli inventori. È un apparecchio costoso, complicato, e con ho sentito altra disposizione può sempiere per raccogliere il prodotto della condensazione dell'arsenico. Lo permette di accendere il gas idrogeno arsenicato, e introdurre la fiamma in una specie di cannetto simile a quello dell'apparecchio dei due chimici nominati, munito a pancaccio di lungo collo e inclinato, che porta nella tubo stretto un lungo cannello di vetro. Per refrigerarlo fecio accendere uno zampillo continuo d'acqua fredda, il quale bagna tutto il cannello pel lungo e scende ad avvolgere il pallonino. Il cannetto è coperto al di fuori da un nastro di tela che vi si avvolge intorno e scende fino ad una pezzuola che copre il pallone. La corrente d'aria occorrente si mantiene rapida e sufficiente, i fumi dell'acido arsenioso si condensano, parte coll'acqua sulla parete interna del pallone, parte nella lunghezza del cannello, e nulla o quasi nulla si perde. Nel fondo del pallonino giace una piccola quantità di acido cloridrico diluito.

« Quanto poscia, si può riunire insieme questo congegno coll'apparecchio di sprigionamento, così colla storta contenente la sostanza organica arsenifera, e la altra parte che la succedono, avvertendo che nella bocca a tre gole in cui si scioglie l'acido cloridrico sia stato introdotto dello zinco puro, di mano in mano che l'acido si scioglie nell'acqua, agisce sullo zinco, si sprigiona idrogeno, e questo, se contiene arsenico, lo depone entro il cannello nel tratto scaldato della canna, e poi ardendo nel cannetto del pallonino, vi lascia l'acido arsenioso quando non fosse spoglio di tutto l'arsenico.

« Restava da esplorare fino a quel grado il processo da me descritto fosse sensibile, perchè, dovendo con squisita delicatezza, non camerebbe più dubbio certa alla sua prevalenza sì di sopra degli altri metodi conosciuti. Perciò dispose dapprima un esperimento in bianco, a seconda della maniera descritta, così con fegato e polmoni di bue ed acido solforico e si fece gorgogliare tanto gas acido cloridrico da saturare e sopraporre di mercuriosa e da ritenere ancora una certa quantità di acido cloridrico liquido nella bottiglia di soluzione, in cui verifica l'assenza dell'arsenico col mezzo dell'acido solfidrico. Eseguita tale prova preliminare, per essere sicuro che, qualora successivamente trovassi cloruro arsenicale, dovesse derivare necessariamente da quello che avrei aggiunto nella storta di reazione, versai in essa un centimetro cubo di una soluzione cloridrica diluitissima di acido arsenioso, tale che ne conteneva 5 centigrammi per 2,0 c. c. di liquido. Dunque il centimetro cubo fatto cadere nella storta portava seco 2 decimilligrammi dell'acido arsenioso. E siccome la poltiglia organica non era meno di 400 grammi in complesso, per le dose con che la fatta il miscuglio, perciò la proporzione dell'acido arsenioso nel totale della materia risultava di un cinquo milionesimo.

« In altra da 100 gr. di tale sostanze coll'acido solforico occorrente feci svolgere il gas cloridrico, e lo condensai successivamente in due bottiglie con circa 150 c. c. di acqua per ciascuna. Nella prima, coll'idrogeno solforato ebbi un precipitato cedrino-giallo, segno di solfuro di arsenico, e nulla ottenni dalla seconda. Dunque tutto l'arsenico introdotto nella storta era passato già nel gas cloridrico distillato nella prima bottiglia.

« Per convincersi che il precipitato cedrino fosse di solfuro arsenicale e non di nulla solfuroso, lo raccolsi su feltrino, che lavai accuratamente con a perfetta neutralità dell'acqua di lavacro, indi raccolto il feltrino lo introdussi in matraccino con circa 25 gr. di acido solforico puro, che diluii con 40 c. c. di acqua. Feci bollire il sedimento, e svolse acido solfidrico che fa rosa manifesta della carta con acetato di piombo, seguita a bollire finchè l'acido nel conservatore commisione ad imbrunire per carbonizzamento della carta del feltro, e poscia vi stillai dell'acido nitrico puro, per distruggere la materia organica e trasformare il composto arsenicale, come se non fosse in acido arsenico. La bollitura continuò sempre blanda, cessarono i vapori nitrosi, l'acido nitrico fu scacciato fino all'ultimo punto, e l'acido solforico concentrato empì il matraccino di vapori.

« A tal punto lo lasciai raffreddare e diluii il liquido in due parti, una sperimentai con acido solfidrico dopo averla diluita con acido cloridrico lungo, e diede negativamente, l'altra la consegnai nell'apparecchio di Marsh, e ne diede dieci o dodici macchie di arsenico metallico. Dunque la corrente del gas cloridrico esplose l'acido arsenioso aggiunto in il tempo dove alla mercuriosa si esperimenta, tanto da poterlo ritrovare nel prodotto condensato delle bocce, e la reazione appare al pieno e perfetta da non rimanermi dubbio che qualora mi fosse piaciuto di spingere le indagini con quantità più ragguardevoli non sarebbe mancata la manifestazione dell'arsenico.

« A rendere conto di questo venni esponendo fino ad ora, parmi di potere affermare che il processo per la scoperta dell'arsenico, da me trovato, ne da

preferire a quelli già adottati dalla scienza ed accettati dalla pratica, perchè alla semplicità nuova grande sensibilità, perchè con essi nulla si disperde della materia cercata dovendo ricontrarla o nel prodotto distillato o nella parte rimasta nella storta, perchè separa completamente l'arsenico dagli altri metalli due con cui potrebbe essere accompagnato, e più specialmente dall'antimonio, col quale si può confondere in certi reattivi.

B

BENZOICA SERIE (DERIVATI DELLA) (chim. gen.). — Per soddisfare alla promessa fatta a pag. 281 del nostro 2° volume raccogliamo nel presente articolo tutte le cognizioni oggi dalla scienza possedute intorno i prodotti intermedii tra la nitrobenzina e l'anilina.

Giova prima di tutto sommariamente ricordare come, se la nitrobenzina per l'azione del solfuro ammonico e di alcuni corpi riduttori cangiasi in anilina, e la binitrobenzina in nitroanilina, oppure in fenilene-diammina, d'altra parte con altri agenti non si può conseguire che una riduzione parziale, o incompleta che si voglia dire, ed allora prendono origine l'azoxibenzide, l'azobenzide, l'idrazobenzide, che sono rappresentati dalle seguenti formole

Azoxibenzide	$C^{12}H^{10}Az^2O$.
Azobenzide	$C^{12}H^{10}Az^2$.
Idrazobenzide	$C^{12}H^{12}Az^2$.

Mitscherlich (1834) riconobbe che distillando la nitrobenzina con una soluzione alcoolica di potassa si produce l'azobenzide, Zinin (1845), scaldando e facendo bollire la stessa miscela senza distillare, ottenne l'azoxibenzide, che per riduzione si trasformò poi in benzidina, ed Hoffmann (1862) quindi seppe dimostrare che l'azoxibenzide atta di convertirsi in benzidina, e diammidodifenile, forma dapprima l'idrazobenzide, che è isomero della benzidina stessa e perciò deve prestarsi per semplice trasformazione molecolare.

Per tutto ciò che concerne la costituzione di questi derivati azobenzidici si rimanda il lettore alla pag. 256 del 2° volume sopra citato.

Azoxibenzide o azossibenzide, $C^{12}H^{10}Az^2O$. — Scoperta, come già notammo, e studiata da Zinin, fu poi ad esame da Alexeyeff, da Schmidt, da Hoffmann e da altri chimici. Ossidando anil. in anilina con permanganato potassico, si produce azoxibenzide mista ad azobenzide (Glaser).

Preparazione. — Si prepara sciogliendo un vol. di nitrobenzina in 8 o 10 vol. di alcool assoluto, ed aggiungendo al miscuglio una quantità di potassa caustica ben secca eguale a quella della nitrobenzina adoperata, il liquido diviene bruno, si scalda da se stesso, e poco dopo comincia a bollire. Si agita, e si fa poi bollire per 2 o 3 minuti, ed in seguito al raffreddamento del liquido alcune volte si depongono dei cristalli bruni, in tal caso il liquido si decanta e si distilla fino a che nella storta si sono ottenuti due strati, uno il superiore, bruno oleoso, che dopo essere stato decantato e lavato con acqua si rapprende in una massa cristallina formata da aghi bruni, l'altro, *inferiore*, è un liquido acquoso alcalino, contenente carbonato potassico ed un sale bruno poco meno che insolubile nell'alcool.

I cristalli aghiformi bruni di azossibenzide si purificano spremendoli e facendoli ricristallizzare nell'alcool, si possono però più facilmente ottenere affatto scolorati facendo passare una corrente di cloro nella loro soluzione alcoolica, nel qual caso divengono gialli come il solfo. (Questi cristalli sono piccoli prismi quadrilateri aghiformi, ma per mezzo della evaporazione spontanea della loro soluzione eterea si possono ottenere in grandi cristalli meno sviluppati in lunghezza che nelle altre dimensioni.

L'azossibenzide si prepara ancora per l'azione dell'amalgama di sodio. Alexeyeff sopra la soluzione alcoolica di nitrobenzina, il liquido alcalino che ottiene in tal modo si acidula con acido acetico, poi si distilla l'alcool a bagno maria, l'eccesso della nitrobenzina viene trascinato dal vapore acqueo, e l'azossibenzide si depone in forma di liquido oleoso che presto cristallizza. Prolungando per molto tempo l'azione dell'amalgama sulla soluzione alcoolica della nitrobenzina non si produce che anilina (de Wreyge).

L'azossibenzide forma prismi aghiformi duri come quelli dello zucchero, di color giallo citrino, insolubili nell'acqua, senza odore e senza sapore, solubili nell'alcool e nell'etere, fonde a 36° e, ma resiste all'azione dei reagenti più energici: ioduro, acido cloridrico, potassa, ammoniaca, l'acido solforico concentrato le discioglie senza scomporle, l'acido nitrico le converte in due prodotti nitrosostituiti, il bromo poi le trasforma in un corpo giallo ($C^{12}H^{9}Br^{2}O$) (Laurent e Gerhardt), molto fusibile e poco meno solubile nell'alcool. Sottoposta all'azione del calore, si scompone producendo anilina ed azobenzide, anche l'idrogeno nascente (zinco-rame di sodio) la converte in azobenzide, ma il solfuro di ammonio e l'acido solforoso (Hoffmann) la conducono allo stato d'idrazobenzide. Scaldata per a 100° con 4 p. di acido cloridrico in vaso chiuso, si trasforma in benzidina, che è una sostanza isomerica dell'idrobenzina sopra ricordata. L'azossibenzide per l'azione del perclorurò di fosforo converti facilmente in azobenzide

$$C^{12}H^{10}Az^2O + PbCl^5 = C^{12}H^{10}Az^2 + PbCl^2O + Cl^2$$

(Wreyge).

Scaldando l'azoxibenzide in vaso chiuso con acido bromidrico verso 250°, si produce una sostanza cristallizzabile (Werge), la quale non è che dibromobenzide (Schmidt), e si forma per la seguente reazione

$$\underbrace{C^{12}H^{10}Az^2O}_{\text{azoxibenzide}} + 4HBr = \underbrace{2(C^{12}H^9AzBr^2)}_{\text{azoxibenzide dibromurato}} + H^2O + H^2$$

Bisogna adoperare poco azoxibenzide e molto acido bromidrico, diversamente si formano dei prodotti secondari.

L'acido solforico può ancora (agendo a temperatura alquanto più bassa) convertire l'azoxibenzide in benzidina (Schmidt).

Il pentabromuro di fosforo trasforma l'azoxibenzide sciolta nel cloro in cristalli gialli, che lavati con solfuro carbonico corrispondono alla formula $C^{12}H^{10}Az^2Br^4$. Questo corpo è instabile, come è facile volatilizzare del bromo. L'argento gli toglie tutto il bromo e rigenera l'azoxibenzide. A 70° si converte in un corpo cristallizzabile rosso-bruno, instabile anch'esso, che formato a volte anche per l'azione diretta del pentabromuro di fosforo sull'azoxibenzide e che pare contenga 2 at. di bromo solamente (Werge).

Il percloruro di fosforo trasforma l'azoxibenzide in azobenzide, ma se l'azoxibenzide è sciolta nell'etere, pare si formino prodotti assai diversi a quelli che si ottengono col percloruro di fosforo (Werge). Col percloruro di fosforo in eccesso, secondo Kekulé e Coleman (Bidegh (1870), dall'azoxibenzide scaldato a 100° una sostanza oleosa, che cristallizza in lunghi aghi gialli, che ha la composizione dell'azoxibenzide, $C^{12}H^{10}Az^2O^2$, e che dall'amalgama di sodio è ridotta allo stato di azobenzide bruno.

Prodotti nitrosostituiti dell'azoxibenzide

Esistono due corpi di tal genere, ambedue isomeri, ma con proprietà differenti, ossia isomeri. Si ottengono nello stesso tempo trattando l'azoxibenzide con acido nitrico, si versano, cioè, 150 parti di acido nitrico di 1.45 di densità sopra 30 p. di azoxibenzide in non se ne prende mai più di 25 o 30 gr., che tosto entra in fusione e viene a galleggiare sul liquido, si scalda adagio adagio fino a che l'azoxibenzide comincia a disciogliersi, ma siccome da quel momento la reazione dà luogo alla produzione di molto calore, non ogni è necessario di moderarlo col raffreddamento. Il liquido raffreddandosi si rapprende in una massa pastosa, che si raccoglie sopra un filtro, e si lava con acqua fredda, poi si tratta tre o quattro volte con alcole bollente, non adoperando in tutto che 4 p. di alcole per ogni parte di azoxibenzide. L'alcole si separa per decantazione, e per il raffreddamento depone il nitrosoazoxibenzide, e quando i cristalli lunghi e sottili di questa sostanza sono netti e ben formati si raccolgono. Dopo la deposizione del nitrosoazoxibenzide cristallizzato in aghi sottili si separa un liquido oleoso che poi si solidifica e si può purificare facendo ricristallizzare più volte con alcole rettificato; ma questo secondo prodotto è un isomero del primo, e perciò dicesi nitrosoazoxibenzide e non se ne ottiene che $^1/_4$ p. circa del peso del primo.

Nitrosoazoxibenzide $C^{12}H^9Az^2O(Az^2O^3)$ (Laurent e Gerhardt, 1849). — Questo prodotto nitrosostituito forma cristalli sottili rosso capelli di color giallo, oppure forma fasci cristallini, è poco solubile nell'alcole e nell'etere bollente, fonde a 153°. La potassa sciolta nell'alcole lo ritorna assai facilmente a calda formando un liquido rosso-bruno, che coll'aggiunta dell'acqua lascia precipitare una polvere rosso-giallastra, che scioglieasi nell'acqua di tremontina bollente e col raffreddamento si depone con aspetto cristallino. A tale nuovo prodotto pare si possa assegnare la formula $C^{12}H^8Az^2O$, è provato che insolubile nell'alcole e nell'etere. Facendo agire per molto tempo la soluzione alcoolica di potassa sopra il nitrosoazoxibenzide il liquido diventa azzurro, ma il colore sparisce aggiungendo molt'acqua.

Il solfuro d'ammonio sciolto nell'alcole converte il nitrosoazoxibenzide in una base molto solubile nell'acqua nell'alcole nella benzina e cristallizzabile, che facilmente si unisce agli acidi (Zinin). Secondo Schmidt (1863), trattando la soluzione ammoniacale di quel prodotto nitrosostituito, al calore della ebullizione, con una corrente di gas acido solfidrico, finchè si depone solfo, filtrando, distillando ed aggiungendo il residuo dell'acqua, si precipita una base insolubile (che non è stata analizzata) che può essere cristallizzata in grandi lamine rombiche gialle, mentre nel liquido rimane una base solubile, questa si trasforma in solfato, che poi si scioglie nell'acqua e si tratta con potassa, concentrando il liquido si libera dall'anilina e col raffreddamento la base cristallizza insieme col solfato potassico, da cui poi si separa per mezzo della benzina.

La base di cui discorriamo forma lamine rombiche grosse, scaldata subito la fusione acquosa, scioglieasi nell'alcole, meno bene è sciolta dall'etere a 70° c. comincia a sublimarsi, fonde a 130° e volatilizza scomponendosi in parte. Schmidt ha trovato in essa 66.8 per 100 di carbonio, da 7.27 a 7.80 d'idrogeno, 22.02 per 100 di azoto, dal suo cloroplatinato ha avuto 35.74 per 100 di platino, dal solfato 16.21 per 100 di acido solforico, nel cloridrato 38.64 per 100 di cloro.

Secondo Alexeyeff (1864) la base ottenuta da Zinin riducendo il nitrosoazoxibenzide possiede la proprietà della difenilendiacetamina, colla quale probabilmente è identica. La base poco solubile che si

ottenuto nello stesso tempo e modo della prima parte rispondeva alla formola $C^{12}H^{8}(Az^{2}H^{2})Az^{2}O$.

Trinitroazobenzide, $C^{12}H^{7}(Az^{2}O^{4})^{3}Az^{2}O$ (Schmidt, 1869). — Si ottiene trattando l'azobenzide con una mescolanza di acido solforico e di acido nitrico concentrati, al liquido si aggiunge acqua, e si purifica la sostanza che si deposita lavandola, sciogliendola e trattandola con etere.

Il trinitroazobenzide è di color giallo, cristallizzabile, insolubile nell'acqua, e poco solubile anche nell'alcole e nell'etere, ma si scioglie bene nella benzina e nell'acido nitrico, da cui può aversi cristallizzato in aghi, fonde verso 152°.

Formasi dal nitroazobenzide, mentre forma il trinitroazobenzide, sciogliendo nell'acido nitrico di 1,5 di peso specifico l'azobenzide e facendo bollire (Petriew, 1870).

Isomitroazobenzide (Zinin). — Per ciò che abbiamo detto poco avanti, ci è noto il modo di preparare questo isomero dalla sostanza precedentemente descritta.

Cristallizza in prismi romboidali, scioglienti bene nell'alcole, nell'etere e nella benzina, fonde a 69°, al calore si scompone invece di volatilizzarsi. La potassa sciolta nell'acqua lo converte in un corpo bianco, che cristallizza in aghi fini, lucenti, gialliccci, oppure in lamine strette dotate di riflessi metallici, e che si scioglie facilmente nell'alcole, nell'etere, nella benzina e negli acidi in soprcie, con quali ultimi però non si combina, inoltre fonde ad 85°, ma a temperatura più elevata pure si scompone, giacchè distilla in tal caso un liquido bruno cristallizzabile che risponde alla formola $C^{12}H^{8}Az^{2}O^{2}$; infine distillato con soluzione alcoolica di potassa di nuovamente ad un corpo cristallino arancione.

Azobenzide o azobenzolo, $C^{12}H^{10}Az^{2}$ (Mitscherlich, 1834). — Sappiamo di già che si può ottenere distillando una mescolanza di nitrobenzina e di una soluzione alcoolica di potassa, verso la fine della distillazione passa un liquido alcoolico rosso, che presto si rapprende in massa cristallina, quindi non si ha che da spremere la materia ottenuta e sciogliorla nell'etere per averla ben cristallizzata. Sappiamo anche che si produce ossidando il cloridrato di anilina con permanganato potassico (Gerber), che si forma scaldando fortemente l'azoxibenzide, ed è stato ottenuto ancora riducendo la nitrobenzina con amalgama di sodio (Alexeyeff, 1864). Infine può aversi $\frac{1}{2}$ p. di azobenzide trattando 1 p. di nitrobenzina con 3 parti di ferro e 1 p. di acido acetico, distillando, passa dapprima l'anilina, poi l'azobenzide, che si separa per mezzo dell'acido cloridrico (Nietz).

Cristallizza in pagliette rossastre, poco meno che insolubili nell'acqua, ma molto solubili nell'alcole, fonde a 65°, distilla a 293° senza alterarsi; la densità del suo vapore è = 6,30, quindi risponderebbe alla formola sopra registrata (Hofmann).

Dall'acido nitrico è convertito in prodotti nitrosi (mono- e bi- sostituiti), dal solfuro ammonico in idrazobenzide, dall'acido solforoso (in soluzione alcoolica) in benzidina. Scaldato a 150° con acido solforico fumante, dà origine ad un acido solfoconiugato giallo, cristallizzato oppure feggiato in pagliette rosse, che corrisponde alla formola $C^{12}H^{9}Az^{2}SO^{3}$, il quale produce sali cristallizzati, tra questi quello di argento si rappresenta colla formola $C^{12}H^{8}AgAz^{2}SO^{3}$ (Griess).

L'azobenzide è dall'idrogeno nascente (zinco e potassa caustica) trasformato in idrazobenzide, che cristallizza in lamine incolore e rilucenti (Alexeyeff); nello stesso modo dal dicloroazobenzide si ottengono degli aghetti incolori, che probabilmente sono cristalli di idrocloroazobenzide bicloruata.

Sottoponendo l'azobenzide alla distillazione secca, si ricede in acido cianidrico, anilina, benzina, difenile, e lascia una sostanza carbonosa (Alexeyeff, 1868).

L'azobenzide trattato con soluzione bollente di acido bromidrico si converte in un composto cristallizzato in aghi incolori (Wertgel).

Facendo reagire l'idrazobenzide con acido nitroso a bassa temperatura, Harrer otteneva testè (1869) un derivato dell'azobenzolo, cristallizzato in bagli aghi gialli, che scaldato si scompone a guisa di azoto ed azobenzolo esplodendo, esso pare un derivato nitrosostituito, ma non è stato ancora bene determinato.

L'azobenzolo si unisce con 2 at. di bromo, ed il prodotto che se ne ottiene, rappresentato dalla formola $C^{12}H^{10}Az^{2}Br^{2}$, è poco solubile nell'alcole e nell'etere, e cristallizza in aghetti color d'oro, fonde a 205° circa e può sublimarsi. L'acido solforico concentrato col mezzo del calore scioglie il prodotto bromato, l'acido nitrico fumante lo trasforma in un derivato nitrosostituito, fusibile verso 150°, che risponde alla formola $C^{12}H^{8}(AzO^{2})Az^{2}Br^{2}$ (Wertgel), differente dalla dibromoazobenzina, ottenuta da Fittig per mezzo della riduzione del difenile dinitrodibromato.

Scaldando 2 molecole di cloridrato di anilina con 1 mol. di azobenzide in vase chiuso tra 170 e 230°, si ottengono due materie coloranti, una azzurra ed una violetta, facendo agire l'azobenzide colla toluidina, si producono parimente delle sostanze colorate in violetta ed in azzurro, ma si forma al tempo stesso piccola quantità di una bella sostanza di color rosso di rubino (Standeler).

Prodotti nitrosostituiti dell'azobenzide

Nitroazobenzide, $C^{12}H^{9}(AzO^{2})Az^{2}$ (Zinin, 1845, e Gerhardt e Laurent, 1849). — Per preparare questo

primo derivato nitrosostituito dell'azobenzide si scaldano in germania alcuni grammi di azobenzide coll'acido nitrico fumante, e quando la reazione minaccia di procedere troppo oltre, si toglie la sostanza dal fuoco e si lascia raffreddare. Per tal modo si ottiene una massa cristallina composta di aghi rossi, che si separa per decantazione dal liquido, si lava con acido nitrico ordinario, poi con poca acqua, si fa sciogliere con alcole, e decanta la soluzione dalla parte non disciolta, e che può contenere una minor lavia dei due prodotti nitrosostituiti. Dalla soluzione acquosa col raffreddamento cristallizzano gli aghi di color paglerino, che si lavano sopra un filtro con poco alcole ed etere per privarli di una piccola quantità di materia oleosa che sempre li accompagna.

Il nitroazobenzide ha colore giallo aranciato pallido, è fusibile, e col raffreddamento si concreta di nuovo in massa cristallina, è meno solubile nell'alcole dell'azobenzide, ma più del binitroazobenzide, del quale è anche più fusibile. Trattato con solfuro ammonico, dà origine ad una base cristallizzabile (Zinin).

Binitroazobenzide, $C^{12}H^8Az^2O^4$ Az^2. — Per ottenere questo secondo prodotto nitrosostituito conviene prolungare per qualche minuto di più l'azione dell'acido nitrico fumante sull'azobenzide che per il precedente. Lasciato poi raffreddare i liquidi, cristallizzano degli aghi rossi, che per decantazione si separano dal liquido acido, si lavano con acido nitrico, con acqua e poi con etere (che scioglie l'azobenzide mononitrica), in alcune si fa ricristallizzare sciogliendolo nell'alcole bollente. Forma aghetti aranciati, fonde tridecendosi in liquido color rosso di sangue, e col raffreddamento si rapprende di nuovo in cristalli, poco si scioglie nell'alcole e nell'etere. Dal solfuro ammonico è trasformato in difenina e diammidoazobenzide.

Trinitroazobenzide. — Facendo bollire l'azobenzide nell'acido nitrico di 1,5 di peso specifico, Petriefl (1870) ottenne del trinitroazoazobenzide, insieme con una sostanza gialla cristallizzata in aghi, solubili in alcole, fusibile a 142°, che egli credè trinitrobenzide.

Acido azobenzolosolforico, $C^{12}H^9Az^2SO^4H$ (Griess, 1854 e 1870). — Si forma sciogliendo a poco a poco 1 p. di azobenzide in 5 p. di acido solforico fumante scaldato verso 130°, la soluzione si versa in un volume d'acqua doppio del proprio, ed i cristalli gialli che si separano si fanno nuovamente cristallizzare. L'acido azobenzolosolforico si scioglie nell'acqua bollente, ma è poco solubile nell'acqua alla temperatura ordinaria, è acido molto energico, tanto che scompone i nitrati ed i cloruri.

Sale di potassio, $C^{12}H^9Az^2SO^4K + 2H^2O$. — Cristallizzato in lamine granate poco solubili nell'acqua fredda, insolubili nell'etere e nell'alcole.

Sale di barite, $(C^{12}H^9Az^2SO^4)^2Ba$. — Forma aghi giallo-chiari, poco solubili anche nell'acqua bollente.

Il *sale di argento*, $(C^{12}H^9Az^2SO^4)Ag$, prende la forma di tavole romboidi, quelli di piombo, di rame e di zinco cristallizzano in lamine gialle, e sono poco solubili.

La potassa fusa trasforma l'acido azobenzolosolforico nella fenoldiazobenzina, e trattando il sale ammonico dello stesso acido con idrogeno solforato, si forma l'acido *idrazobenzolosolforico*, il cui sale di bario è $(C^{12}H^{11}Az^2SO^4)^2Ba$, e cristallizza in lamine gialloverdi poco solubili nell'acqua (Griess).

Skandarow (1870), facendo agire il percloruro di fosforo sul sale potassico di questo acido, ha preparato il cloruro corrispondente, cioè il *cloruro azobenzolosolforico*, $C^{12}H^9(SO^2Cl)Az^2$, che forma cristalli aranciati, come pure ha ottenuto l'*amide azobenzolosolforica*, $C^{12}H^9(SO^2AzH^2)Az^2$, che si presenta sotto la forma di polvere aranciata insolubile nell'acqua, poco solubile anche nell'alcole bollente.

Diammidoazobenzide o difenina, $C^{12}H^{10}Az^4 = C^{12}H^8(AzH^2)^2Az^2$ (Laurent e Gerhardt, 1849). — Per ottenere la difenina trattasi il binitroazobenzide sciolto nell'alcole col solfuro ammonico, si scaccia una parte dell'alcole colla distillazione, si aggiunge dell'acqua e dell'acido cloridrico in eccesso, e si filtra il liquido ancora caldo, dal quale l'ammoniaca fa precipitare la difenina, la base precipitata si fa cristallizzare per mezzo dell'etere, oppure si converte in solfato che è insolubile nell'acqua, si scioglie in acido cloridrico caldo, e si riprecipita con ammoniaca.

La difenina è un corpo giallo cristallizzabile; è base bicida, si discioglie nell'acido nitrico e nell'acido cloridrico colorandoli di rosso, il suo cloridrato sciolto nell'acqua dà col cloruro platinico un precipitato rosso carmino, $C^{12}H^{10}Az^4,2HCl + PtCl^4$.

I corpi riduttori trasformano la difenina in fenildiammina (Hofmann)

$$C^{12}H^{10}Az^4 + 2H^2 = 2C^6H^7(AzH^2)$$

Scaldata con acido solforico e biossido di manganese somministra del chinone (Griess e Martius).

Idrazobenzolo e idrazobenzide $C^{12}H^{12}Az^2$ (Hofmann). — Formasi l'idrazobenzide quando il solfuro ammonico reagisce sull'azobenzide o sull'azossibenzide, nella stessa reazione come prodotto secondario si produce anche della benzidina (numero dell'idrazobenzide, vedasi BIFENILICHE), prima della quale si forma altra sostanza isomerica, che gli acidi minerali trasformano in benzidina. L'idrazobenzolo trovasi anche tra i prodotti dell'ossidazione dell'anilina per mezzo del permanganato potassico (Glaser).

Si prepara l'idrazobenzolo facendo passare una corrente di acido solfidrico in una soluzione alcoolica

ammoniacale di azobenzide, ed aggiungendo al liquido, quando si è scolorato, dell'acqua; il precipitato di odore canforato che si ottiene si purifica con due o tre cristallizzazioni nell'alcole.

L'idroazobenzolo cristallizza in belle lamine; si scioglie poco bene nell'acqua, invece è molto solubile nell'alcole e nell'etere. Gli acidi cloridrico e solforico lo sciolgono (l'acido nitrico no) e lo convertono in benzidina, fonde a 131°; distillandolo a secco si scinde in azobenzide ed anilina, infatti abbiamo.

$C^{12}H^{10}Az^2$ = *azobenzide* (1 mol.).

$+ 2(C^6H^7Az)$ = *anilina* (2 mol.)

$= 2(C^{12}H^{12}Az^2)$ *idroazobenzolo* (2 mol.).

I corpi ossidanti lo ritornano allo stato di azobenzide, ed a ciò basta anche il semplice contatto dell'aria, quando l'idroazobenzolo sia stato prima bagnato con alcole, trattato con amalgama di sodio si converte in anilina.

Esiste un acido solfoconiugato dell'idroazobenzolo, e fu ottenuto da Griess trattando l'acido solfoconiugato dell'azobenzide con acido solfidrico.

L'idroazobenzolo trattato cogli acidi minerali si trasforma facilmente in benzidina (Petriaff).

BETAINA, $C^{10}H^{11}AzO^4$ (*chim. gen.*). — Alcaloido scoperto da Scribler nella barbabietola, e che s'incontra più copioso nel succo di questa nel primo periodo della vegetazione. Nel luglio il succo di barbabietola ne conteneva 0,25 per 100, nell'ottobre circa 1,00 per 100.

Per prepararla si prende il melazzo, si diluisce con acqua, e si fa bollire dodici ore con acqua di barita. Si svapora il liquido a consistenza di sciroppo e si ripiglia con alcole fino ad esaurimento. Si feltra la soluzione alcoolica, le si aggiunge del cloruro di zinco, d'onde si ottiene un precipitato che si fa disciogliere nell'acqua, e si purifica per cristallizzazione. Si ridisciolgo e si tratta con acqua di barita.

Se ne ha un precipitato che si lava; si separa dal feltrato la barita eccedente coll'acido solforico, operando con esattezza, si concentra il liquido limpido, e ne cristallizza il cloridrato di betaina.

La betaina per le sue proprietà e la sua composizione è identica coll'assamarina, alcaloido artificiale che piglia nascimento dall'azione della trimetilamina sull'acido monocloroacetico, e che fu trovato tre anni sono.

BOSSINA (*chim. gen.*). — Nel vol. III di quest'Opera si riferì con quali maniere il Pavia giungesse a preparare la bossina, e si aggiunse che, per esperienze mediche, tale alcaloido sembra fornito di virtù febbrifughe, tanto da potersi amministrare in parecchi casi in cambio della chinina.

Ora diremo con quale maniera il prof. Giovanni Barbaglia giungesse a prepararla in istato puro, libera cioè da una resina che suole accompagnarla e starle aderente con grande pertinacia, come pure da un olio essenziale, di natura ignota, che le trasfonde quell'odore di cui talvolta è fornita.

Si comincia a preparare un decotto delle foglie e dei ramoscelli verdi del bosso, adoperando acqua inacidita con acido solforico, affine di sciogliere meglio l'alcaloido; si tratta il liquido con carbonato di soda o colla calce in esuberanza, si raccoglie su feltro il precipitato formatosi, e si lava con acqua pura, finchè l'ultimo lavacro appaia scolorito e non precipiti più coll'acqua di calce; si spreme, si secca perfettamente, si liscivia con alcole assoluto o bollente, meglio se anidro, e si ricupera il liquido per distillazione in bagno maria, tanto da avere il residuo quasi secco. Questo si ripiglia con acqua inacidita dall'acido solforico, seguendo le indicazioni fornite dal Pavia per la preparazione della parabossina (vol. III, pag. 323), si decompone di nuovo col carbonato di soda in eccesso il solfato di bossina, operando al calore di 40 a 50° c.; si raccoglie l'alcaloido, si lava più volte con acqua sullata e tiepida, indi si stempera in acqua pure distillata, e si fa sciogliere col mezzo di una corrente di acido carbonico, lenta e continuata. La bossina si discioglie in istato di bicarbonato. Si feltra la soluzione, si scalda in bagno maria, dapprima a blando calore, indi innalzando la temperatura fino quasi all'ebollizione. A tal punto si toglie dal fuoco e si feltra, nel feltrato si versa ammoniaca, con che si ottiene un precipitato fioccoso e bianco, di un candore niveo.

Ma per averla di tale bianchezza perfetta occorre che la soluzione carbonica della bossina sia mantenuta per qualche tempo tra 80 e 90° c. e si agiti moderatamente il liquido con uno specchio di vetro, affine di agevolare lo sviluppo dell'acido carbonico e

la precipitazione della resina. Che se, per avventura, la bossina risultasse alquanto giallognola, si dovrà fare ridisciogliere nell'acido carbonico, e replicare l'operazione dello scaldamento e feltrazione.

Il Barboglia non crede che il precipitato alcaloideo sia di bossina pura, e sospetta che contenga parecchi alcali organici; ma non ispinse le indagini fino a chiarire il suo dubbio.

Il Valz, che pel primo cioè fino dal 1860, aveva scoperto la bossina nel bosso, conobbe che per la sua proprietà è identica colla beberina, il Flückiger ultimamente, avendo studiato di confronto la bossina, la beberina, la pelosina e la pareirina, dimostrò che realmente sono una sola sostanza, comunque la derivazione, e propose di mantenerle il nome di bossina.

BRIONICINA (*chim. gen.*). — Dai tubercoli della *bryonia dioica* De Koninck e Marquardt estrassero un principio cristallizzabile, diverso dalla *brionine* di Valz, di cui si parlò nel vol. III a pag. 332.

Fu ottenuto come prodotto accessorio nell'estrazione della brionina.

È di colore giallognolo, insolubile nell'acqua fredda, negli alcali e negli acidi diluiti; solubile nell'alcole, e, quando fu sciolta nell'alcole diluito e bollente, si ha in aghetti piatti e intrecciati fra di loro. Si scioglie alquanto nell'acido cloridrico concentrato e bollente, da cui si separa per raffreddamento. Nell'acido solforico concentrato si scioglie eziandio con colorazione rossa, e così nell'acido acetico concentrato, ma senza colorarlo, onde l'acqua la riprecipita dalle due soluzioni. Scaldandola si fonde a 56°; distilla a temperatura elevata, senza che si scomponga. Non si sdoppia per opera degli acidi con formazione di glucosio, dunque non è un glucoside. Quando fu purificata, sciogliendola nell'acido solforico, precipitandola coll'acqua, e ridisciogliendola nell'alcole, corrisponde alla formola $C^{10}H^{17}AzO^{2}$.

Non si combina cogli acidi per ingenerare dei sali, non dà nascimento neppure ad un cloroplatinato, che si tentò di ottenere con aggiungere bicloruro di platino alla soluzione di essa nell'acido cloridrico. Svaporando il liquido fu ricuperata libera ed inalterata.

Sembra che formisca col bromo un composto di addizione, il quale si scompone facilmente con sviluppo di acido bromidrico, e nascimento di *brionecina monobrom* $C^{10}H^{16}BrAzO^{2}$, la quale somiglia alla brionicina stessa, e si fonde a 120°.

Si scioglie nell'acido nitrico fumante, scaldando questa soluzione, ed aggiungendo acqua, ne precipita una sostanza gialla, solubile nell'alcole, e che pare una mescolanza di varii prodotti nitrati.

Col protocloruro di fosforo dà origine ad un liquido che non si solidifica neppure a 10°, e distilla tra 280 e 290° c.

Coll'acido fosforico fumante ingenera un acido solfoconiugato, che non fu studiato.

C

CALICANTHUS FLORIDUS (*chim. gen.*). — Le varie parti di questa pianta contengono un glucoside, il quale per le proprietà sta in mezzo fra l'esculina e l'esculetina. È cristallizzabile, con proprietà fisiche e chimiche ben definite; si scioglie nell'acqua, e la sua soluzione è fluorescente in grado elevato. L'analisi condusse ad assegnargli la formola $C^{15}H^{20}O^{10}$.

CAPELLI (*prof.*). — In questo volume a pag. 669 abbiamo riportato parecchie formole di varie composizioni per annerire i capelli; nella presente *Appendice* ne daremo una, la quale è lodata assai come efficace al detto scopo, senza che rechi danno alla robustezza del capello nè alla persona che ne usa. Prendasi:

Tartrato ferrico-potassico . . .	gr.	6
Acqua stillata di rose	»	6

Si stempera al meglio possibile e poi si incorpora colla seguente mescolanza fusa e semifredda di materie grasse

Midollo di bue depurato	gr.	75
Bianco di balena	»	18
Olio di oliva fino	»	25
Olio di ricino	»	12

Si aromatizza convenientemente e si conserva in vasetti ben chiusi.

Taluno opina che l'imbronimento dei capelli col mezzo di questa pomata derivi dalla formazione di un

solfuro di ferro, nero, tra il solfo de' capelli stessi e il tartrato ferrico potassico. Noi veramente siamo di opinione diversa, 1° perchè il ferro in combinazione salina, e molto più coll'acido tartarico, non può essere trasformato in solfuro dal solfo; 2° perchè, qualora il solfuro si formasse, ben tosto si altererebbe, convertendosi in solfato per l'azione incessante dell'ossigeno atmosferico. Piuttosto è da credere che il capello agisca per attrazione di superficie, come le fibre vegetali ed animali sui mordenti, e precipiti un sottosale di colore bruno, che gli rimanga poi attaccato con quella forza con che gli ossidi ed i sottosali ferruginosi restano uniti alle fibre suddette nella formazione dei ruggini e dei neri a base di ferro. Comunque sia, se riesca a bene, chè non provammo, certo è da preferire alle composizioni che contengono rame, piombo ed argento, perchè innocuo affatto, non nuoce alla salute.

Certe pomate che si spacciano al presente come maravigliose, infallibili, a prezzi elevatissimi, e dei cui annunzii pomposi riboccano le quarte pagine di varie gazzette italiane, contengono il tartrato di ferro, come si ebbe a verificare per osservazione diretta, in una ricerca chimica volta a conoscerne gl'ingredienti.

CAPSICINA (*chim. gen.*) — Alcaloide analogo alla conicina, che fu trovato da Felletar nel pepe di Spagna (*capsicum annuum*). L'estratto alcaloido di questo pepe ne manifesta l'odore, non appena sia scaldato. Il nuovo alcaloide non fu peranco studiato a profondo.

CAVOLO ROSSO E SUA MATERIA COLORANTE (*chim. gen.*). — Ferdinando Jean prese in esame il cavolo rosso ossia la *brassica purpurea*, e cominciò a determinarne la composizione. Vi trovò:

1° Una sostanza colorante, solubile nell'acqua.
2° Sostanze solubili nelle lescive alcaline.
3° Clorofilla, e specialmente nelle foglie esterne.
4° Albumina.
5° Cera.
6° Materia gommosa.
7° Glucosio.
8° Fibra vegetale.
9° Resina.
10° Fecola.
11° Fosfato e malato di calce.
12° Acetati.
13° Nitrato e solfato di potassa.
14° Ferro.
15° Manganese.

Nelle ceneri della pianta riscontrò abbondanza di *acido fosforico*, *silice*, *potassa*, *soda*, *magnesia*, *calce*, *ferro*, *solfati* e *nitrati*.

La materia colorante sussiste principalmente sopra l'epidermide delle foglie in forma di pellicelle purpuree che le sono molto aderenti. Per averla pura, ne fece un estratto acquoso, e lo trattò con acetato di piombo. Ne precipitò una lacca, che lavò, stemprò nell'acqua stillata e decompose coll'acido solfidrico. Filtrò il liquido, lo svaporò a bagno maria, riprese con alcole anidro il residuo colorato, con che rimase una parte scolorita e indisciolta. Il liquore alcolico posto a svaporare fornì materia colorante pura, in isquammette di un rosso ciliegia vivissimo, solubile nell'acqua, nell'alcole, nell'etere e negli acidi, e che in soluzione acquosa reagì come siamo per riferire.

Cogli *acidi minerali ed organici* volse al rosso ciliegia vivissimo, in ispecie co' forti e concentrati.

Cogli *alcali* passò al viola, indi all'azzurro, ed, eccedendo appena l'alcali, al verde, e dal verde mutò per la massima parte al giallo. È una reazione sensibilissima, come pure quella degli acidi, che potrà giovare nei laboratorii per rivelare l'alcalinità o l'acidità dei liquidi.

Coi *carbonati alcalini* si comporta come cogli alcali, tranne che non passa al giallo.

Coll'*acetato di piombo* ingenera una lacca di un azzurro pallido, che inverdisce coll'ammoniaca.

Coi *sali di stagno* precipita una bella lacca viola.

Coi *sali di mercurio* fa come con quelli di stagno. Se i sali mercuriali sono in dose tenue, la lacca è rosea o lilla.

Coll'*acetato* e col *solfato di allumina* volge al lilla, e passa per i toni intermedii fino al viola.

Fattone qualche saggio per tintura, Jean verificò che difficilmente aderisce alla lana, meglio al cotone ed alla seta, ed occorrono i mordenti; confessa che parte delle tinte conseguite non resistono molto alla luce, alquanto di più, tuttavia, che non faccia il cartamo. Si tinge in bagno acidulato dall'acido del mordente, che si scalda sino ad 80° col cavolo rosso, si raffredda sino a 45° e poi vi si immergono le matasse o le stoffe e si scalda di nuovo sino a 60°. Col-

l'allume ed il cremore di tartaro ebbe colori di un bel viola, coi sali di mercurio, in piccola dose, ottenne dei lilla e dei rossi più vistosi di quelli del cartamo, coi sali di stagno riuscì ad un viola simile a quello che dà l'allume. Passando le stoffe tinte in un bagno di carbonato di soda, passò al verde di luce, di grande freschezza.

Le stoffe mordanzate coi sali di allumina e di stagno sostennero l'azione della luce per otto giorni, senza soffrirne; quelle coi sali di mercurio (rosso e lilla) si mostrarono fugaci, meno tuttavia di simili colori ritratti dal cartamo, le verdi, col carbonato di soda, mutarono al giallo.

L'acqua di sapone vi adopera sopra come un alcali debole e lo inverdisce; gli acidi forti ne portano la tinta al cremisi, i deboli restituiscono il color primitivo.

CEREALI (*chim. gen.*). — Nell'alimentazione dell'uomo i cereali hanno tale e tanta importanza, che il loro scarseggiare o mancare si accompagna di gravi e terribili carestie. Contenendo essi i principii essenziali della nutrizione per gli omnivori, da soli possono bastare a cibo unico e quotidiano, perchè s'intenda di quelli i quali, come il frumento, contengono in copia sufficiente, oltre all'amido, la sostanze solforazotate ed i sali minerali, tra cui principalmente i *fosfati*. Che anzi fra questi e quelle, stando al Mayer ed al Boussingault, sussiste una tale e sì stretta correlazione, che coll'accrescere la proporzione delle materie albuminoidi si aumenta eziandio quella dell'acido fosforico, per cui fu congetturato che l'assimilabilità de fosfati si connetta colla formazione di quelle.

Per cereali, secondo alcuni, si devono intendere unicamente il frumento, l'orzo, la segala e l'avena; altri aggiungono il frumentone ed il riso. Ricchi di azoto, ad eccezione del riso, non si agguagliano circa alle proprietà della sostanza albuminoide, onde differiscono eziandio di pregio, perchè, panificandone le farine, forniscono un prodotto più o meno gustoso, più o meno digeribile. Tra di essi primeggia il frumento, in cui l'albuminoide (*glutine*) possiede proprietà adesive speciali, derivanti da una materia glutinosa, la glutadina, la quale non si riscontra negli altri, e per cui la pasta ha più duttilità e tenacità, cuoce meglio al calore e riesce di sapore più grato, non che di più agevole smaltimento.

Analisi chimica dei cereali, e specialmente del frumento. — Per analizzare i cereali s'incontrano inciampi, che non sono troppo facili da essere superati, stante la difficoltà di separarne con precisione e sicurezza i diversi principii dei quali sono formati. Fra i processi che furono immaginati a tal uopo, quello di Péligot fornisce risultati migliori, e però lo descriviamo anzi tutto.

Si prendono da 50 a 100 grammi di grano e si macinano in mulinetto da caffè per ridurlo in farina, in cui non devesi fare la disgiunzione del fiore dalla crusca, ma lasciare ogni cosa insieme. Pel documento dell'acqua, si prendono da 5 a 10 gr. della farina non appena fu macinata, e si secca entro stufa a temperatura di 100 a 120°, ripetendo la pesata, finchè non appaia più diminuzione. In generale la perdita di peso, corrispondente alla quantità dell'acqua svaporata, varia dal 13,2 al 15,2 per 100, e qualora il grano sia di raccolta recente, può salire tra il 17 ed il 20 per 100.

Quanto alla *materia grassa*, si prende la farina seccata perfettamente e si tratta con etere assoluto, cioè privo di acqua e di alcole, e ciò più volte pel loro totale esaurimento. Si pone a svaporare l'etere, e indi si pesa il residuo fisso che rimane dalla evaporazione.

L'*azoto* che è contenuto nei cereali si determina col processo della calce sodata, con cui rimane trasformato in ammoniaca, e conforme a quanto fu descritto in quest'Opera in ANALISI DELLE SOSTANZE ORGANICHE, a pag. 164 del vol. II. In media le materie azotate dei cereali ne forniscono 16 per 100 del loro peso.

Le *sostanze solubili* che si estraggono dal frumento per macerazione nell'acqua sono la destrina ed una materia albuminoide, la quale possiede le proprietà dell'albumina solubile. Péligot, per determinarne la proporzione, dapprima spogliò delle materie grasse la farina, la seccò, e, presane una data quantità, la stemperò nell'acqua, tanto che vi si disciogliesse ciò che vi è di solubile, filtrò il liquido, lo svaporò a blando calore, seccò a 110° il residuo, e da peso conobbe quanto in totale fossero le materie disciolte. Passando indi alla determinazione dell'azoto, da la quantità che vi riscontrò ne dedusse quella dell'albumina, e sottraendo il peso di questa dal totale del residuo ottenuto, calcolò per differenza

la quantità della destrina. La esperienza fatte fecero conoscere che la proporzione dell'albumina, in via approssimativa, corrisponde in media ad un quinto dei prodotti solubili.

Per la determinazione dell'*amido*, che forma buona parte del grano, si saccarifica la farina, già spogliata delle materie grasse e privata delle sostanze solubili nell'acqua, stemperandole in acqua, aggiungendole qualche gocciola d. acido, e facendovi gorgogliare una corrente di vapore. Se abbiasi l'avvertenza di cessare il vapore non appena l'amido sia disciolto, e si feltri, si avrà nel residuo del liquido, seccato a 110°, il peso dell'amido convertito in destrina; poichè, sommandolo col peso degli altri componenti della farina, si arriva ad una somma che rappresenta il totale della materia adoperata. Qualora si spingesse troppo innanzi l'azione dell'acido solforico, un po' di glutine si scioglierebbe, e però il dosamento dell'amido risulterebbe maggiore, per qualche centesimo, del reale. Si potrebbe eziandio determinare la quantità della fecola, cercando col reattivo cuproammoniacale, in soluzione titolata, quanto di glucoso fu prodotto dalla saccarificazione, e poi col calcolo trovando a quanto equivalga di amido.

La *cellulosa* è determinata col mezzo dell'acido solforico scarsamente diluito con acqua, cioè mescendo 100 parti dell'acido monidrato con 91,8 di acqua, in peso. V. si stempera la farina, e si scalda tra 70 ed 80°, tutte le sostanze si sciolgono, meno la cellulosa. Si feltra, si lava sul feltro la cellulosa da prima con acqua calda, poscia con soluzione di potassa caustica che le toglie parte della materia grassa ed una materia bruna, si rilava con altr'acqua calda, poi con acido acetico debole, di nuovo con acqua, in ultimo con alcole e con etere; si secca a 110° il feltro contrapponendovi per tara un feltro della stessa carta, e che soggiacque ai descritti trattamenti di liquidi, facendovi passare i liquidi medesimi durante le operazioni dalla differenza di peso fra i due feltri si dedurrà il quantitativo del cellulosio.

Noi non ci estenderemo in maggiori particolari sui diversi cereali, dacchè, come fu già discorso in quest Opera dell'Avena nel secondo vol. a pag. 648, così sarà detto del Frumento, Frumentone o Mais e Segala, ecc. nei volumi successivi, bastandoci per ora di riportare in uno specchietto alcune analisi dei cereali nominati, acciò dal confronto si vegga la differenza tra le loro singole composizioni.

Analisi comparative dei cereali eseguite da Payen.

Nomi dei cereali	Materie azotate	Amido	Destrina	Materie grasse	Cellulosa	Materie minerali
Avena	14,30	60,59	9,25	5,50	7,00	3,25
Frumento duro	20,00	63,80	8,00	2,95	3,10	2,85
Frumentone o mais	12,50	67,55	4,00	8,80	5,90	1,25
Orzo	12,90	66,43	10,00	2,70	4,75	3,10
Riso	7,05	89,15	1,00	0,80	1,10	0,90
Segala	12,50	67,65	11,90	2,25	3,10	2,60

Analisi comparative dei cereali eseguite da Boussingault.

Nomi dei cereali	Materie azotate	Amido e destrina	Acqua	Materie grasse	Cellulosa	Materie minerali
Avena	11,9	61,5	14,0	5,5	5,5	3,0
Frumentone o mais	12,8	60,5	17,1	7,0	1,5	1,1
Orzo	13,4	63,7	13,0	2,8	2,6	4,5
Riso	7,8	76,0	16,6	0,5	0,9	0,5
Segala	9,0	17,5	16,6	2,0	3,0	1,8

Oltre alle riferite analisi dei due chiari chimici francesi, riprodurremo anche in una tabella quelle di parecchi altri, dacchè ci parvero di non lieve interesse.

Tavola in cui sono rappresentate di confronto le composizioni

Nomi degli analizzatori	Nomi dei cereali	Acqua	Amido	Materie grasse
	Frumento.			
Fehling e Faisst (1)	Invernale del Wirtemberg	14,78	81,95	
Millon (2)	Ventidue campioni di Lilla, Algeria, Odessa	10,01 ...17,70	—	1,41 .2,14
Polson (3)	Vecchio americano	10,8	62,3	1,2
	Nuova Scozia	14,8	56,9	1,2
Poggiale (4)	Media di campioni non specificati	14,5	63,3	1,9
Mayer (5)	Invernale	13,47	—	—
	Estivo (9 camp.)	10,97 . 13,83	—	—
	Orzo.			
Fehling e Faisst (1)	Cinque campioni del Wirtemberg	13,91. 15,90	79,53 ...81,08	
	Senza buccia	12,97 .. 14,32	12,94. . 14,33	
Polson (3)	Nuova Scozia	12,0	57,2	2,06
Poggiale (4)	Media di campioni ignoti	13,7	74,5	0,2
Mayer (5)	Otto campioni	10,75 . 13,94	—	—
	Avena.			
Fehling e Faisst (1)	Sei campioni del Wirtemberg	12,47 ...14,13	70,24 . .70,21	
	Senza buccia	14,86....15,66	82,30. . 82,90	
Poggiale (4)	Senza buccia	14,2	61,9	6,1
Mayer (5)	Nove campioni	11,79 . .16,40	—	—
	Segala.			
Fehling e Faisst (1)	Nove campioni del Wirtemberg	12,60.. 14,70	78,58....85,25	
Poggiale (4)	Campioni ignoti	15,5	65,5	2,0
Mayer (5)	Estiva	14,16	—	—
	Invernale	11,77....14,31	—	—
	Mais.			
Polson (3)	Di America e di Russia	11,5. .12,2	50,1.. 54,8	4,4 ..4,7
Poggiale (4)	Campioni non specificati	13,5	64,5	6,7
Mayer (5)	Dello Schleissheim	12,94	—	—
	Riso.			
Polson (4)	Patna mondato	7,8	78,8	0,1
Poggiale (5)	Piemonte	13,7	74,5	0,2

(1) L'umidità fu determinata nel grano fresco, gli altri componenti lo furono nel grano seccato a 100°

(2) Il totale del glutine secco nelle sostanze azotate fu tra 6,0 a 17,04.

(3) Le determinazioni si riferiscono al grano nello stato di secchezza ordinaria.

dei cereali, conforme ai dati di varii chimici.

Cellulosa	Gomma e zucchero	Materie azotate	Azoto	Ceneri	Acido fosforico	Silice
2,84		13,24	—	1,27	0,71	0,14
1,40.. 2,35	—	0,92 ..13,81	1,588. . 2.720	—	—	—
8,03	3,8	10 9	—	1,6	—	—
12,4	5,3	7,0	—	1,5	—	—
4,2	—	14,4	—	1,7	—	—
—	—	—	2,29	2,19	1,185	—
—	—	—	2,01 2,32	1,89 . 2,36	0,935.. 1,163	—
2,58.. 4,55	—	12,01. 15.73	—	2,62. 3.04	0,95 ...1,13	1,51.. 0,86
1,25...1,84	—	13,71. 17,46	—	2 10. . 2,11	0,99 ..1,09	0,13 . 0,17
11,5	4,2	13,2	—	2,8	—	—
3,4	—	7 8	—	0,3	—	—
—	—	—	1,90. ..2,70	—	0,930 ..1,170	—
10,0. .11,39	—	10,40. 15,83	—	1,90. .2.30	0,570. . 0,97	—
0,92. .1,41	—	8,8	—	1,8	—	—
3,5	—	—	2,38	—	1,014	—
—	—	—	1,91 ...7,88	—	0,903 . 1,119	—
1,24. 2,30	—	10,40 ...15,83	—	1,90. 2,30	0,67.. 0,97	0,11. .0,32
6,4	-	8.8	—	1,8	—	—
—	—	—	2,38	—	1,014	—
—	-	—	1.31. . 2,38	—	0,903... 1,019	—
14.9.. 20,4	2,3. ..2,0	8 7 ..8,9	-	1,6. . 1,8	—	—
4 0	—	9,9	-	1,4	—	—
—	—	—	1,74	—	0,913	—
0,9	1,6	7,2	—	0,9	—	—
3,4	—	7,8	—	0,3	—	—

(4) Le determinazioni si riferiscono al grano seccato a 120°. L'acqua fu determinata scaldando in stufa a 120°, coll'amido è inclusa anche la destrina.

(5) L'acqua fu determinata nel grano seccato all'aria; le altre sostanze nel grano seccato a 100°.

Tavola in cui sono comprese le risultanze

Nomi degli autori	Nomi delle specie e varietà	Potassa	Soda	Calce	Magnesia	Ossido di ferro
	Frumento.					
Vay ed Ogston	Hopeton: 9 campioni	27,1...36,4	0,1...0,1	1,3...8,2	9,9...14,0	0,1...2,0
	Alto	29,8	5,3	2,9	11,1	0,2
	Basso - 3 campioni	28,9...31,2	1,3...2,4	1,5...6,8	12,4...13,1	0,1...1,4
	Pagliarossiccia. 7 campioni	26,7...31	0,6...3,8	1,15...6,9	9,6...14,2	0,1...3,3
	Vecchio rosso di Lamoras	34,2	4,5	3,2	9,6	2,1
	Francese	32,4	2,3	9,5	13,9	1,0
	Egiziano	36,6	0,5	4,3	11,1	1,2
	Odessa	30,1	1,0	3,2	14,3	0,9
	Mariannopoli	35,8	9,1	2,05	14,1	tracce
Herapath	Cresciuto in suolo irrigato tre campioni	20,0...31,9	8,0...15,0	0,9...1,4	10,6...12,9	—
	Cresciuto in suolo non irrigato: due campioni	33,1...35,4	2,9...3,1	2,2...5,0	9,1...10,1	—
Lawes e Gilbert	Media di 33 campioni	29,35	1,1	3,4	10,7	2,4 (1)
	Orzo.					
Vay ed Ogston	Chevalier. 5 campioni	20,8...37,2	0,5...1,4	1,5...3,0	2,9...8,7	0,1...2,1
	Moldavo 3 campioni	19,8...31,0	0,9...4,9	1,2...4,2	8,2...10,2	0,1...1,0
	Di lunga spiga. Nottingham	32,0	1,2	3,4	11,0	0,15
	Avena.					
L. P. Norton	Potato	31,0	—	5,3	8,7	0,9
	Hopeton, tre campioni	20,6...21,0	—	6,7...10,1	7,8...11,0	0,4...5,1 (2)
Vay ed Ogston	Hopeton quattro campioni	13,6...17,8	0,5...3,8	2,8...4,2	6,1...7,3	tracce...2,1
	Potato quattro campioni	13,1...19,7	0,6...3,0	1,3...3,8	5,5...8,2	0,3...1,3
	Punto	24,3	3,8	3,5	7,3	0,7
	»	16,2	5,3	8,35	5,9	0,1
	Varietà ignota	14,0	1,5	4,2	8,8	0,4
	Segala.					
Vay ed Ogston	Varietà sconosciuta	53,8	0,4	2,6	12,8	1,0
	Varietà sconosciuta	16,0	19,9	11,25	13,0	—
	Varietà sconosciuta	9,8	16,1	15,3	10,1	2,2 (3)
	Mais.					
Vay ed Ogston	Varietà della Forty Day	28,4	1,7	0,6	13,6	0,5
Graham Stenhouse e Campbell	Varietà sconosciuta	30,7	—	3,1	14,7	0,8
	Riso.					
Zedeler	Carolina	20,2	2,5	7,2	4,25	—

(1) Fosfato ferrico.
(2) Con 0,4...1,20 di ossido di manganese.
(3) Con sabbia e carbone.

di più analisi sulle ceneri dei cereali.

Anidride solforica	Anidride fosforica	Silice	Anidride carbonica	Cloruro di potassio	Cloruro di sodio	Ceneri in 100 p. della materia fresca	Ceneri in 100 p. della materia secca	Solfo in 100 p. della mat. secca
traccie .1,9	40,0... .49,2	1,4... .5,6	0,2	—	0,3...1,6	1,6... 1,9	1,7...2,05	—
0,1	48,2	3,2	0,9	—	—	1,8	2,05	—
0,6...1,6	45,6...48,5	1,3 . .5,3	—	—	—	1,55...1,73	1,85. ..1,95	—
0,1...0,6	46,6...49,6	2,1...9,7	—	—	0,34	1,6 1,7	1,8...2,1	—
0,3	40,6	5,5	—	—	—	1,8	2,1	—
0,35	43,5	3,05	—	—	—	1,55	1,7	—
0,2	41,0	5,0	—	—	—	2,0	2,2	—
—	45,8	4,5	—	—	—	1,5	1,7	—
0,3	34,4	5,0	—	—	—	1,7	1,9	—
0,1...0,3	46,1...48,7	0,1. .0,2	—	—	0,3...1,7	1,9	2,3	—
traccie	48,2 ...50,0	traccie	—	—	traccie	1,9	2,5	—
—	49,7	2,5 (3)	—	—	cloro 0,13	—	2,0	—
traccie..2,7	25,3 . .38,8	17,3...32,7	—	1,3...5,6	1,0...2,5	2,0.. 2,3	2,3 ..2,7	0,7 .3,5
0,3...0,5	28,7.. .38,0	24,6 . .30,4	—	—	traccie 1,5	1,8...2,3	2,1. 2,6	1,4 .2,4
traccie	29,9	21,12	0,5	—	0,7	2,0	2,20	1,4
—	49,2	0,9 (4)	—	—	0,35	—	2,22	—
17,4	28,5...46,3	1,3 (5)	—	1,0...5,3	0,6	—	2,14	—
0,1...3,5	18,3...26,5	38,5...51,5	—	—	0,9...2,6	2,4...3,6	2,5...3,8	1,8...3,5
0,1...1,4	18,7 . 29,2	39,8...50,0	—	—	0,1	2,7. .3,6	2,5. . 2,3	1,6. .2,0
1,7	14,5	44,0	0,6	—	0,45	2,65	3,0	—
4,0	16,2	43,2	—	—	—	3,3	3,8	—
0,1	21,5	49,4	—	—	—	2,75	3,1	—
0,2	39,9	0,2	—	—	—	1,4	1,6	—
0,5	32,5	3,6	—	—	1,6	1,3	2,65	—
2,6	25,1	14,6	—	—	4,1	1,0	1,9	—
traccie	53,7	1,55	—	—	traccie	1,4	1,5	2,05
4,1	44,5	1,8	—	cloro 05		—	—	—
—	60,2	1,4	—	—	—	—	0,375	—

(4) Con 0,88 di sabbia
(5) Con 2,3 a 4,4 di sabbia.
(6) Con 0,5 di allumina.

Tavola delle analisi delle ceneri della paglia e della loppa dei cereali.

Nomi degli autori	Nomi delle specie e varietà	Potassa	Soda	Calce	Magnesia	Ossido di ferro	Anidride solforica	Silice	Anidride carbonica	Anidride fosforica	Cloruro di potassio	Cloruro di sodio	Ceneri in 100 p. di sostanza fresca	Ceneri a 100 p. di mat. seccata	Solfo
	Frumento														
Ogston e Vay	Basso, paglia con loppa	10,5	1,0	5,9	1,25	0,1	2,1	73,6	—	5,5	—	6,65	—	—	—
	» » »	10,3	0,1	7,5	1,6	0,3	3,05	69,7	—	6,0	7,1	—	—	—	—
	» » »	12,5	0,25	4,0	1,4	0,1	2,3	69,9	—	8,5	—	—	—	—	—
	Hopeton » »	11,8		7,1	1,45	0,7	4,45	60,4	—	5,2	—	—	—	—	—
	» » »	10,0	0,85	5,4	3,3	1,3	5,6	67,2	—	7,05	—	—	—	—	—
	Rosso a paglia bianca »	12,8	0,7	3,5	3,3	0,1	3,3	70,5	—	5,8	—	—	—	—	—
	» » »	9,5	1,4	7,3	3,5	1,1	2,3	71,5	—	3,4	—	—	—	—	—
	» » »	11,6	—	6,8	3,0	0,5	2,2	60,1	—	8,85	—	—	—	—	—
	» » paglia	18,0	2,5	7,4	1,9	0,45	3,1	63,9	—	2,75	—	—	4,5	4,8	—
	» » loppa	0,1	1,8	1,0	1,3	0,4	—	81,2	—	4,1	—	—	—	—	—
	Orzo														
Vay ed Ogston	Chevalier (sopra terreno argilloso) paglia con loppa	11,2	—	5,8	2,7	1,4	1,1	68,5	—	7,2	—	2,1	—	—	—
	Chevalier (sopra terreno grasso) paglia con loppa	14,4	0,3	8,5	1,7	0,2	2,2	62,8	1,25	4,2	—	4,4	5,0	5,5	1,02
	Chevalier (sopra terreno calcare) paglia con loppa	20,2	3,3	11,9	2,0	0,3	3,2	48,2	9,55	3,4	—	3,1	3,3	3,65	0,54
	Moldava (sopra terreno argilloso) paglia con loppa	12,7	2,65	5,3	2,65	1,1	2,7	63,3	—	3,2	—	5,7	6,1	6,8	1,50
	Chevalier: loppa	7,7	0,4	10,4	1,3	1,5	3,0	70,8	2,0	2,0	—	1,1	12,1	14,5	—
	Avena.														
	Potato (sopra terreno argilloso) paglia	21,7	2,0	8,0	5,5	1,1	2,25	19,5	—	5,3	—	3,4	4,7	5,2	1,37
	Potato (sopra terreno sabbioso) paglia	20,6	3,2	7,5	8,6	0,5	3,4	45,0	4,1	7,0	—	4,1	4,8	5,4	2,12
	Hopeton (sopra terreno sabbioso) paglia	16,1	—	4,9	2,3	2,7	4,4	53,4	—	2,0	8,1	5,2	4,4	4,93	1,24
	Varietà non specificata, loppa	13,1	4,1	8,05	2,6	1,4	2,5	59,0	0,3	0,3	—	1,2	7,8	9,5	—
	Potato buccia	3,2	0,0	4,3	2,65	0,3	4,3	74,2(2)	—	0,7	—	2,4	—		—
	Hopeton (media di 3 campioni) buccia	5,7	3,93	0,7	0,7	1,7(1)	0,5	76,4(3)	—	1,8	1,4	0,2	—	—	—

(1) Con 0,8 di ossido di manganese. (2) Con 68,4 di sabbia. (3) Con 73,4 di sabbia.

CERVELLO (FLUORE NEL (*chim. gen.*). — Hierfield verificò l'esistenza del fluore tra i componenti del cervello, operando nel modo seguente: Incenerì quest'organo con calce e con potassa prive assolutamente di fluoruri, indi trattò il residuo incenerito colla calce e l'acido solforico, fece passare i vapori che si sviluppavano entro canna di vetro bagnata di acqua, e trovò che vi si era deposta una pellicola di silice, derivante dal fluoruro di silice.

CINCHONETRIA (*chim. anal.*). — Oltre ai processi che riferimmo in questo volume a pag. 279, 280 per l'assaggio delle chine, allfine di conoscerne il valore rispetto agli alcaloidi contenutivi, daremo anche i due metodi seguenti, il primo insegnato da Schweder ed il secondo da Hager.

Primo metodo. — Si prendono 20 gr. di china rossa, e 50 di china gialla, resi in polvere, col quarto in peso di calce spenta, e si versa il miscuglio in dieci volte il peso di alcole bollente di 90° centesimali. Si filtra, si esaurisce il residuo con altro alcole, si mescolano i liquori con acido acetico, e si distilla. Il residuo fino deve essere disseccato in bagno marina, ridisciolto nell'acqua acidulata coll'acido acetico, filtrato, concentrato per evaporazione e precipitato colla potassa. Si lava il precipitato ottenuto, si secca, si ridisciolge nell'alcole bollente, si evapora a secco la soluzione alcoolica e si pesa il nuovo residuo, il quale deve essere di circa $^1/_2$ di grammo per la china rossa, e $^1/_2$ grammo scarso per la gialla.

Secondo metodo. — Si prendono 10 gr. di corteccia di china polverizzata, si trattano con 130 c. c. di acqua, a cui si aggiungono 20 goccie di potassa della densità di 1.3. Si fa bollire a blando calore per un quarto d'ora, indi vi si versano 15 gr. di acido solforico diluito, così della densità di 1.115, e si seguita a bollire per un altro quarto d'ora. Raffreddata il liquido, si diluisce fino a 110 c. c., compresa la materia indisciolta. Si filtra, si prende quella porzione di essa che passa facilmente, misurandone 60 c. c., e gli si mescolano 50 c. c. di una soluzione di acido picrico saturata a freddo. Si forma un precipitato, che dopo mezz'ora si raccoglie su filtro pesato. Nel precipitato stanno gli alcaloidi della china combinati coll'acido picrico. Si lava, si secca e si pesa.

La china calisaia contiene 3.5 per 100 di alcaloidi, fra cui 2.5 di chinina; il 3,5 per 100 di alcaloidi corrisponde al peso a 8.24 di precipitato picrico. 10 gr. di essa china dovrebbero dunque fornire un precipitato del peso di gr. 0,824, e 60 c. c. della soluzione devono dare uno del peso di 0.494.

CICUTA (essenza di) (*chim. gen.*). — L'olio essenziale di cicuta (Van Anckum, 1869) non è venefico. È un idrocarburo, la cui formola corrisponde a $C^{20}H^{16}$, del peso specifico di 0,87038 a 18° c., il suo vapore ha la densità di 69,442 rispetto a quella dell'idrogeno; teoricamente avrebbe dovuto trovarsi 68. È solubile in qualunque proporzione nell'alcole assoluto, nell'etere, nella benzina e nel solfuro di carbonio, nell'alcole acquoso è meno solubile, dacchè per una parte di essa occorrono 5,82 di alcole di 94° centes., e di 8.085 dello stesso di 85° centes. Scioglie il fosforo, l'iodio ed il solfo. È destrogiro, ed il suo potere rotatorio si aggiunge a 14°,7 pel raggio giallo e per una lunghezza di 10 centim. Bolle tra 166 a 174°.

Van Anckum lo diede il nome di cicutene. Può dare nascimento ad un idrato solido, che ha forma non diversa da quella del cicutene, e possiede odore canforaceo. Assorbe il gas acido cloridrico, sagrificando un composto che si solidifica entro una mescolanza frigorifera. È attaccato dal cloro, con formazione di acido cloridrico e di un liquido viscoso e canforaceo della formola $C^{20}H^{15}Cl^{1}$. Quando vi si getta dell'iodio in grande quantità e ad una volta, ne sorgono reazione violenta, con scoppio.

CICUTA (radice di) (*chim. gen.*). — Si opina comunemente che la radice di cicuta sia venefica e contenga dello cicutene o coniina. Van Anckum verificò, per lo contrario, che tale radice non contiene alcaloide volatile, ed il suo estratto acquoso non fornisce alcaloidi solidi. Vi rincontrò invece un principio attivo, che è neutro, e che può essere ottenuto esaurendo la radice con acqua, indi riprendendola coll'alcole, in trovi sciolto nel liquido alcoolico. Il principio attivo rimane coll'aspetto di una materia resinosa, non è precipitato dalle soluzioni metalliche. È notevole da notare che non si ottenne pure

CICUTA (estratto di) (*farm.*). — L'estratto di cicuta, quale si ha dalle fabbriche di preparati chimici e farmaceutici, suol essere, stando ad Harley, un prodotto inattivo affatto, dacchè non possiede le proprietà tossiche e medicinali della pianta da cui fu ottenuto. Spiega il fatto da ciò, che per la sua preparazione occorrendo un certo grado di calore, la coniina si dissipa per essere volatile, bastandovi anche un grado di calore da 21 a 32° c., ed anche si decomponga nella parte rimasta, allorchè si spinge la temperatura più in alto, come si fa nella evaporazione dei sughi. Per ottenere un estratto attivo, conviene di procedere in vasi poco profondi, con corrente rapida di aria secca, ed a temperatura che non oltrepassi i 65° c. In tal modo l'estratto può contenere 1 per 100 dell'alcaloide. Forse gioverebbe acidulare il succo con acido tartarico, con che s'impedirebbe viemeglio la perdita della coniina, per evaporazione.

CIPRESSO (*farm.*). — È il cupressus sempervirens di Linneo, albero originario dell'isola di Creta e dei paesi orientali, pel cui intero fogliame fu preso come

emblema della malinconia e del lutto, onde ne fanno e vanno adorni i cimiteri. Se ne hanno due varietà: una, dalle foglie erette e coi rami applicati contro il fusto, che piglia forma piramidale allungata; l'altra coi rami distesi ed anche pendenti, soprattutto quando sono carichi di frutti. Fornisce un legno di colore giallo-rossigno, duro, screziato di vene oscure e di odore piacevole. Dura lungo tempo, resiste assai meno della quercia alle ingiurie del tempo ed alla corrosione degli insetti ed è capace di bel palmento.

Si usa per casse mortuarie, per farne parte di tempii e di altri pubblici edifici, sia perchè difficilmente si corrompe, sia come simbolo di eternità.

Gli antichi ne usarono il legno nei flussi uterini, i frutti nel flusso del ventre e nelle emorragie passive, e questi col loro sapore amaro furono ripetuti, anche ai tempi non molto lontani, come febbrifughi eccellenti, tanto da essere paragonati alla china. Similmente furono lodati come tonici, stomachici e vulnerarii, e il legno come sudorifero e diuretico. Gli Arabi ne riducono in fina polvere i semi per aspergerne le piaghe risultanti dalla circoncisione.

COCCOLA DI LEVANTE (*chim. gen.*). — È il frutto dell'*anamirta cocculus* di Arnott, *cocculus suberosus* di D. C., *menispermum cocculus* di Gaertner e di Roxburgh.

Quale è fornita dal commercio è più grossa di un pisello, tondeggiante ed un po' triforme. Consta di un malto secco, sottile, nerognolo, rugoso, di sapore lievemente acro ed amaro, e di un guscio bianco, legnoso, bivalve, nel cui mezzo si alza una placenta centrale, ristretta verso il basso, allargata all'alto, e divisa in due piccole logge. La spazio compreso tra la placenta centrale e il guscio contiene una mandorla, vuota nell'interno e aperta da un lato per ricevere la placenta.

La mandorla è grassa ed amarissima, si consuma col tempo, sicchè quando le noccole sono invecchiate non raramente si trovano vuote. Contiene una sostanza venefica cristallizzabile, detta *picrotossina* (vedi). L'inviluppo del frutto è semplicemente resinoso. Boullay non ne estrasse che una sostanza gommosa, priva di picrotossina, e Pelletier e Caventou ottennero un principio alcaloideo, cristallizzabile, insipido ed inodoro, che chiamarono *menispermina* (vedi).

Boullay ricavò dalle mandorle quasi 50 per 100 di un olio concreto, formato di elaina e di stearina; ma Lerano e Casaseca avrebbero riconosciuto che vi abbondano piuttosto gli acidi oleico e margarico; forse tali acidi derivano da trasmutazione.

Barth trovò nella mandorla della coccola, oltre alla picrotossina, un principio di debole acidità, che forse è l'acido menispermico di Boullay, poco solubile nell'acqua, nell'alcole e nell'etere, facilmente solubile nella soda, d'onde gli acidi lo precipitano in istato cristallino. Non contiene azoto, e la sua composizione è rappresentata dalla formola $C^{34}H^{10}O^{8}$.

Sulla coccola di Levante abbiamo parecchie analisi che qui riferiamo. La più antica, quella di Planche, pubblicata nel Giornale di Trommsdorf, riporta i seguenti risultati:

Olio volatile	tracce
Principio amaro giallo	13
Gomma	9
Amido	22
Fibra legnosa	30
Materia animale solubile nell'acqua, insolubile nell'alcole	6
	100

Casaseca, trattando la coccola coll'alcole, ed esaminando la parte che non si discioglie, vi riscontrò *una materia animale, una materia colorante, ferro, silice, solfato di potassa, cloruro di potassio, fosfato di calce, sali di calce e di potassa, un acido vegetale decomponibile dal calore.*

Boullay estrasse dalle mandorle: *olio grasso, stearina, materia estrattiva colorante gialla, picrotossina, fibra legnosa, albumina, acido menispermico.*

Pelletier e Caventou trovarono nella mandorla: *picrotossina, resina, gomma, una materia grassa umida, una materia resinosa, una materia colorante, acido malico, una materia compatibile al muco, amido, legnosa.*

Da sali inorganici trovarono nella stessa: *nitrato di potassa, solfato di potassa, cloruro di potassio, carbonato di calce e di potassa* (per calcinazione), *manganese e ferro.*

Nella buccia delle mandorle: *cera, una materia grassa, clorofilla, una materia resinosa, gomma, amido, acido tropocretanico, materia gialla alcoolica, menispermina, paramenispermina.*

E di sostanze inorganiche: *nitrato, solfato e carbonato di potassa, cloruro di potassio, carbonato di calce.*

COHUNA (OLIO DI) (*chim. tecn.*). — L'*attalea cohune* di Martius è una specie di palma che vegeta nella foresta immensa nei ricchi luoghi dell'Honduras. Fornisce ogni anno una sola raccolta di tre o quattro grossi grappoli di noci, le quali sono in totale in numero di circa 600, e ciascuna ha la grossezza di un uovo. Si rompono tali noci e se ne estrae una mandorla, che pel sapore somiglia a quella del cocco, ma è più oleosa, e la qualità di olio estrattone è assai migliore del burro puro di cocco. Nel paese non se ne usa altro per l'illuminazione, se non che dura metà tempo di quello del cocco. Si consolida a temperatura di 21° 22 c., mentre quello del cocco ha d'uopo di un abbassamento maggiore di temperatura, dacchè non congela che a 20°. Gl'indi-

geni acciaccano la mandorla, la stemprano in acqua e fanno bollire entro caldaia, finchè l'olio sia acceso e galleggiare, lo tolgono, lo vuotano in vasi di ferro ove finisce per separarsi compiutamente dall'acqua, dopo di che lo versano in bottiglie. Da 100 noci si estrae, operando così grossolanamente, un litro abbondante d'olio.

Ne fu fatta un'applicazione per fabbricarne candele, somiglianti alle steariche, mescolandolo con 50 p. 100 di acido stearico, e se ne ebbe una fiamma chiara, viva e fissa meglio che col burro di cocco. Dopo aggiunta per le candele la parte solida (cocciina), si fece colla liquida (oleina) del sapone, il quale possiede le qualità speciali del sapone di olio di cocco.

Potrebbe quest'olio essere importato in Europa in quantità qualsivoglia al prezzo del burro di cocco e sarebbe paragonabile alle qualità più fine e più pure del secondo.

COKE (*chim. anal.*) — Crediamo utile di riportare i risultati delle analisi eseguite sopra parecchi coke di provenienza e fabbricazione diverse, quali furono raccolti dai varii autori.

Un ettolitro di buon coke in pezzi pesa da 40 a 45 chilogrammi. Un metro cubo del medesimo pesa 470 chilogr.

Una parte di carbone di legno equivale pel potere calorifico ad 1 $^1/_4$ ad 1 $^1/_2$ di coke in peso, o circa a $^1/_2$ parte in volume.

Composizione di alcune varietà di coke preparato in grande, secondo le analisi di Berthier.

	Coke della Garte dal litantrace di Saint-Etienne	Coke derivante da Bessèges nell'Aveyron	Coke di Le Treuil Saint-Etienne	Coke di Rive-de-Gier
Carbone	85,8	82,4	82,0	75,0
Ceneri	11,5	13,8	15,0	21,5
Materie volatili	2,7	3,8	3,0	3,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

	Coke di Durban (Aude)	Coke di Montmartre (Parigi)	Coke del Lussemburgo (Parigi)
Carbone	71,5	64,0	59,0
Ceneri	23,5	28,0	23,0
Materie volatili	5,0	8,0	18,0
	100,0	100,0	100,0

Analisi dei prodotti della combustione del coke, fatta da Karsten.

Azoto	68,72
Ossido di carbonio	11,02
Acido carbonico	13,10
Idrogeno	1,42
Carburi d'idrogeno gasosi	2,91
Acido solforoso	3,13
	100,00

Ne risulta che si forma assai meno di ossido di carbonio nella combustione del coke, che non sia col litantrace, ma, come ebbe a notare il Berzelius, ciò non deve recare meraviglia, dacchè i forni in cui si usa il coke per la fusione dei metalli essendo più bassi degli alti forni comuni, il gas acido carbonico ha un cammino meno lungo da percorrere attraverso il carbone candente, e però reagisce meno per convertirsi in ossido di carbonio.

Coke, quantità di ceneri che contiene, giusta le analisi di H. Gaultier.

Coke inglese		Coke di Saint-Etienne		Coke di Rive-de-Gier	
Iron Bridge (bianco, leggiero)	1,30	Pozzo di Saint Henry (grigio)	22,35	Pozzo della Gran Croce (grigio-rossigno)	4,70
Dudley (rosso-giallognolo)	6,32	» du Fils id.	23,90	Pozzo di S. Matteo id.	0,20
Merthyr-Tydvil (rossigno)	7,13	» di Robert id.	4,64	» des Combes (grigio meno cupo)	6,20
Scozia (rossigno)	6,78	» des Planches (rossigno)	11,30	Pozzo de la Mouge (grigio)	4,64
Cool Brook-Dun (grigio)	7,10	» Carrude id.	5,90		
Punnt (rossigno)	7,70	» de la Grande-Fendue id.	8,90		
		» de la Petite-Fendue id.	30,80		

Composizione delle ceneri del coke, secondo le analisi del predetto

	Coke inglese		
	Iron-Bridge	Dudley	Merthyr-Tydvil
Solfuro di calcio	12,55	8,64	4,56
Silice	42,10	35,40	41,60
Allumina	34,40	30,40	35,44
Carbonato di calce	4,80	6,40	6,46
Carbonato di magnesia	0,40	»	1,08
Sesquiossido di ferro	5,28	18,68	10,80
» di manganese	tracce	tracce	tracce
	99,53	99,60	99,94

Analisi del coke di Saint-Etienne.

	Pozzo di St-Henry	Pozzo del Figlio	Pozzo di Carrode	Pozzo Robert, buono	Pozzo di sopra	Pozzo des planches	Pozzo de la Grande-fendue
Solfuro di calcio	2,40	2,40	4,90	5,60	2,20	3,60	3,50
Silice	73,20	54,90	56,50	44,50	50,00	43,56	58,20
Allumina	14,40	37,00	23,00	34,34	32,00	36,20	34,00
Carbonato di calcio	0,80	3,20	0,40	7,00	1,40	0,20	0,30
Carbonato di magnesia	0,70	»	0,75	0,50	0,70	0,50	0,30
Ossido di ferro	7,98	2,30	14,38	7,18	13,28	9,42	3,32
Ossido di manganese	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce	tracce
	99,48	99,80	99,94	99,12	99,88	99,42	99,62

Composizione del coke di Rive-de-Gier, determinata dal suddetto.

	Pozzo della Gran Croce	Pozzo des Combes	Pozzo di San Matteo
Solfuro di calcio	3,20	8,70	4,90
Silice	55,00	36,30	55,00
Allumina	19,80	11,00	22,24
Carbonato di calce	8,80	24,20	5,50
Carbonato di magnesia	»	»	8,80
Ossido di ferro	13,00	19,06	3,32
Ossido di manganese	tracce	tracce	tracce
	99,80	99,26	99,76

COLALICO ACIDO (*chim. gen.*). — L'acido colalico si scioglie nel tricloruro di fosforo con riscaldamento non molto grande di temperatura, ma con abbondante svolgimento di acido cloridrico; dal liquido denso che ne risulta precipita una materia resinosa bianca, che fonde nell'acqua bollente emanando odore di idrogeno fosforato. Disciogliendo il prodotto nella soluzione di carbonato e riprecipitandolo si ottiene un precipitato bianco, che lavato nell'etere risponde alla formola $C^{24}H^{44}Ph^{2}O^{15}$. Questo nuovo prodotto fosforato presenta la reazione di Pettenkoffer e forma sali amorfi (Gorup-Besanez, 1871). Fondendo l'acido colico con 3 parti di potassa caustica e poca acqua e soprassaturando con acido solforico si libera dell'acido acetico, dell'acido propionico; ma la maggior parte dell'acido colalico si trasforma in una materia bruna di aspetto resinoso, che possiede le proprietà della *dializzata* (Gorup-Besanez, 1871).

COLERA (STUDII CHIMICI SUL) (*chim. patol.*) — Max Bruberger, P. Lorain ed altri fecero, ciascuno separatamente studii chimici, e n ebbero risultati degni di considerazione, di cui reputiamo utile rendere conto in quest'Opera.

Il Bruberger riscontrò, nelle materie vomitate e fresche, reazione acida talvolta, per lo più neutra, e in qualche caso alcalina, senza che vi potesse scorgere i vibrioni della putrefazione. La loro densità variava da 1,002 a 1,005, e componevansi quasi esclusivamente di acqua, con qualche millesimo di sostanze organiche e di sali, l'urea in modo principale, ed il cloruro di sodio. L'albumina o non vi era, od almeno, quando vi fosse stata, in quantità non sensibile. L'acido nitrico non vi produceva colorazione rosea.

Si opina comunemente che per conseguenza del colera il sangue s'impoverisce di cloruro di sodio, venendo esso sottratto tanto per via del vomito che delle deiezioni alvine, ma nel maggior numero dei casi le proporzioni perdute dal colerose, in 24 ore, per le vie diverse della escrezione risultò inferiore alla perdita normale che si fa per le orine. Comunque sia, quello che si trova nelle materie vomitate non può essere derivato da ciò che s'introduce in forma di bevanda, essendo che si verifica che è in proporzione maggiore di molto.

Le emozioni fecali dei colerosi, in forma di liquido, raccolte per 24 ore, variano assai di quantità dall'uno all'altro, in media raggiungono il volume di 3000 centim. cubi, spesso non arrivano a 2500. Il liquido è di colore bianco giallognolo, opalescente, e che somiglia, per l'aspetto, all'acqua di riso. Ha reazione o neutra od alcalina, e la densità da 1,006 ad 1,013. Consta di acqua con circa il doppio di sostanza solide di quanto suol essere nelle materie vomitate. La parte organica vi sta nella proporzione di 0,3 a 0,6 per 100, ed è formata di urea e più ancora del prodotto di sua decomposizione, cioè di carbonato di ammoniaca, caso nel quale fornisce dei fiocchi bianchi accostandovi una bacchetta di vetro bagnata nell'acido cloridrico, contiene eziandio dell'albumina in quantità più o meno notevole.

La parte minerale si ragguaglia a circa 0,8 per 100, con predominio del sale marino, che si può computare fra 0,3 al 0,4 per 100, i sali di potassa ed i fosfati non passano con uguale facilità del sangue nel intestino. La posatura fioccosa che si depone nel fondo del liquido in quanto si compone di mucina molto rigonfiata e di un poco d'albumina.

Rispetto alle orine, il Bruberger osservò quanto segue. Nel periodo dell'asfissia cerica mancano quasi per intero le orine, superato tale stadio, esse vanno ricomparendo a poco a poco, rare nel primo giorno, cioè da 100 a 500 grammi, più copiose nei seguenti, finchè raggiungono nel sesto giorno i 4 ai 5000 gr., ritornando in ultimo alle condizioni normali, e questo allorchè il morbo abbia fine con esito felice.

Le prime orine sono torbide, di un bruno rosso cupo, con fiocchi e frammenti di materia organizzata, si vanno poi schiarendo nei giorni appresso e sbiadiscono di colore. Le prime sono acide, più che l'urina normale, sebbene sia diminuita la proporzione dell'acido fosforico. La loro densità è di 1,016 in media, e decresce coll'aumentare della emissione fino ad 1,004. Non contengono leucina, è dubbio che contengano acidi biliari, vi è tirosina. Passata l'anuria, è più o meno albuminosa, indi l'albumina va cessando. L'urea è in metà che nell'urea normale, e talvolta anche meno, e ciò si spiega da quanto osservò Zalewsky, perchè non s'ingenererebbe che parzialmente dalla ossidazione delle materie proteiche nei tessuti, mentre la parte maggiore si forma nelle reni. Ora le due funzioni, la ossidazione nei tessuti e la produzione nelle reni (la seconda in modo particolare), soggiacciono a perturbazioni profonde.

I risultati di due casi, uno susseguito da guarigione e l'altro dallo stato tifoideo e dalla morte, forniscono un'idea adeguata dell'importanza dei resultati.

		Quantità di urine		*Urea per 1000*		*Quantità assoluta dell'urea*	
		1° caso	2° caso	1° caso	2° caso	1° caso	2° caso
1°	giorno	300 c. c.	(non lesione cuoio)	11	»	3,3	»
2°	»	1000 »	id	16	»	16	»
3°	»	2050 »	25	19	11	47,5	0,275
4°	»	3800 »	290	18	14	68,4	4,106
5°	»	4500 »	400	18,5	17	83,2	6,8
6°	»	4600 »	800	17	18	78,2	14,4
7°	»	3500 »	1100	19	17	66,5	18,7
8°	»	2500 »	1500	20	16	50	24
9°	»	2000 »	900	21	16	42	14,4

La proporzione del cloruro di sodio nelle urine coleriche è molto al disotto della quantità normale, come dalla tabella seguente:

	Quantità d'urina		Sale marino per 1000		Quantità assoluta	
	1° caso	2° caso	1° caso	2° caso	1° caso	2° caso
1° giorno	(non tenutone conto)	145 c. c.	—	0.592	—	0,085
2° »	50 c. c.	715 »	0,740	0,444	0,037	0.307
3° »	575 »	1002 »	0,550	0 618	0,316	0,519
4° »	1175 »	3105 »	0 550	0,740	0,652	0,297
5° »	1600 »	4500 »	0,370	1,332	0,590	5,850
6° »	2400 »	4700 »	0,814	0.814	1,950	3,825
7° »	3500 »	4400 »	0,740	0,814	2,590	3,580
8° »	4100 »	3900 »	0,740	0,814	3,030	2,570
9° »	3900 »	3000 »	0,590	1,100	2,300	3,300
10° »	3000 »	2100 »	0,925	2,290	2,700	4,800
11° »	2030 »	2030 »	1,330	2,400	1,690	4,870

P. Lorain in un'importante memoria sul colera venne alle conclusioni seguenti, che ne compendiano i risultati:

1° Nel colera la funzione urinaria manca od è ridotta a minime proporzioni durante il periodo algido;

2° Quando la reazione comincia, le urine si fanno frequenti e copiose, ed il massimo di urina escreta si manifesta nel 15° giorno della malattia.

3° Le prime urine sono albuminose, e quando la poliuria apparisce, possono contenere dello zucchero, ma temporaneamente. Lo zucchero tuttavolta non sempre si forma, bensì il più delle volte;

4° Le urine abbondanti del secondo periodo sono ricchissime di sostanze organiche; contengono sali ed urea in copia considerevole;

5° La reazione dell'urina sul liquido cupro-potassico (reattivo di Fehling o di Barreswill), per cui si argomenterebbe a zucchero esistente, talvolta si compie senza che realmente vi sia zucchero; forse deriva da l'acido urico;

6° Nel periodo della poliuria l'urea e l'acido urico sono in proporzioni notevolissime rispetto alla quantità dell'urina normale, e tale escrezione dura per lungo tempo.

Ecco le osservazioni relative allo zucchero, all'acido urico ed all'urea in quattro colerosi:

		Zucchero per litro	Acido urico	Urea
Primo ammalato	19 agosto	4,515	2,625	non determinata
	20 »	4,515	2,310	»
	30 »	»	»	»
Secondo ammalato	19 »	7,897	2,710	»
Terzo ammalato	22 »	»	2,850	41,60
	24 »	»	2,950	42,05
	25 »	»	1,100	36,25
Quarto ammalato	22 »	»	2,450	39,25
	24 »	»	3,750	43,10
	25 »	»	3,500	45,15
	26 »	»	2,250	40,75
	27 »	»	2,100	40,65
	28 »	non riduceva più il reattivo di Barreswill	1,150	34,65
	30 »	»	»	»
	31 »	riduzione intensa	3,150	49,70
	1 settembre	»	2,500	42,25
Quinto ammalato	2 ottobre	6,770	2,150	41,50
	3 »	5,640	2,050	41,25
	4 » mattino	5,640	2,050	41,85
	4 » sera	4,516	1,900	40,05

7° Le urine polviriche lasciano precipitare, poco tempo dopo la loro emissione, un sedimento bianchiccio, formato di acido urico libero di urato di soda. Diventano ammoniacali in breve, e depongono in allora cristallini del biurato ammonico-magnesiaco.

L'eccedenza dell'urea non è solamente una eliminazione compensativa per l'inazione delle reni durante i primi giorni, ma rappresenta una perdita reale per l'organismo.

Il Thierch verificò che le feci dei colerosi non contengono principii volatili contagiosi, ma che pel contrario, dopo tre o sei giorni dalla loro uscita, contengono una sostanza fissa, la quale si produce e rimane nel residuo delle dette feci disseccate, e di cui basta una quantità minima, sperimentata sugli animali, per adurre una grave malattia, con tutti i sintomi del colera. Tale sostanza tossica si dissipò dopo cessata la decomposizione delle materie fecali decomposizione la quale si compie tra i 5 e i 9° del termometro di Réaumur.

Il Thierch fece gli esperimenti sui conigli. Mescolò pezzetti di carta da filtro imbevuti del liquido intestinale dei colerosi e poi seccati, al cibo che somministrò a quegli animali, e provò per tal modo tanto il liquido intestinale fresco quanto quello conservato a 10° R. per sei o otto giorni dopo la deversione, ed altro ancora recente. Quei conigli che presero la carta col liquido fresco non soggiacquero a verun malanno, neppure quelli cui era stato dato il liquido conservato, mentre quelli che lo presero di sei o otto giorni, o le parte morirono, od in parte furono infermati gravemente. L'autopsia dei cadaveri rese manifesti gli effetti del morbo colerico sofferto. Avendo inoltre somministrato un infuso di urea per provocare i moti delle deiezioni, e provatole, ebbe risultati conformi a quelli descritti per le deiezioni non provocate.

Bouchardat si occupò ancora degli effetti del colera rispetto alle alterazioni che produce nel sangue ed ai prodotti che si riscontrano nelle urine dei colerosi, e trovò:

Che il sangue si mostra grandemente alterato, con sottrazione di acqua, e degli elementi che si contengono: acqua, albumina e diversi sali; e l'albumina perdette la proprietà di coagulare. L'albumina trasformata si discioglie, che può fluidificare l'amido, si riscontra nelle deiezioni fecali.

Nella materia vomitata si veggono globuli sferici di un centesimo di millimetro di diametro, somiglianti a quelli del lievito di birra.

La formazione della glicosia e di una sostanza analoga al lievito di birra è notevole in sè, che l'agent fatto succede nella germinazione del lievito.

Finalmente, Rezard de Wonves verificò che a primo sintomo del colera si ha la comparsa nell'urina dell'albumina, e in proporzione della quantità che vi si trova, si può desumere dello stato più o meno grave della malattia. Quando cresce, il morbo vuol infierisce, quando scemma, è segno che è in sul decrescere, non ostante che i sintomi si palesino gravissimi. Se poi l'albumina mancasse affatto, posto anche che si avessero sintomi colerici, è da concludere che si tratta di altra infermità da la quale si abbiano dolori colici, diarrea, diminuzione o mancanza de la secrezione orinaria, ecc.

COLORANTI MATERIE (MODO DI FARE L'ASSAGGIO DELLE ESTRATTI DELLE) (chim. tecn.). — Nell'articolo abbiamo indicato (v. COLORIMETRO) la maniera con cui si fanno gli assaggi delle materie colorenti e degli estratti in cui sono contenute; ma intanto crediamo utile di aggiungere nell'*Appendice* anche un nuovo processo pubblicato da Hoszeau per conoscere a tale scopo, dacchè reputa che quando si tratta di comprare le fredi commerciali, più si hanno mezzi, più torna facile di ben farle, e più si possono combattere.

Gli estratti delle materie coloranti certe volte sono falsificati per la mescolanza di estratti di materie astringenti, che hanno un prezzo minore, come sarebbero quelli di castagne, di sommacco, de residui del a noce di galla, ecc. Tale pratica non sia perchè si accresce il peso con principii inerti in parte, ma se a introdurre di quelli che mutano e guastano le tinte da adoperarsi.

Per eseguire l'assaggio si pesa 1 grammo dell'estratto in sospetto, dopo che fu fatto disseccare a 110°, e si esaurisce con etere finchè gli ceda qualche cosa di solubile, e si cerca il peso della parte disciolta. Ciò che rimane i residui del trattamento vierno si ripiglia con alcole puro, procedendo nell'esaurimento come si fece coll'etere, e si cerca anche per questo il quantitativo della parte disciolta. Se si pesano le operazioni con un estratto di purezza nota, che si tiene per termine di paragone, dalla differenza si argomenta quale la bontà dell'estratto che si volle esaminare.

Per controllo dell'assaggio e eguale si adoperano le materie che furono sciolte nell'etere e nell'alcole per l'agere pezzetti di calicò, e qualora l'estratto sperimentato e quello di paragone fossero di bontà uguale, si avrà per ambedue tinta una uguale misura di stoffa e nel medesimo tono.

FINE DEL VOLUME QUARTO.

16 DIC

INDICE ALFABETICO

(Gli articoli non firmati appartengono alla Direzione, od a persone che furono incaricate straordinariamente di compilarli).

Catalitica azione, azione di contatto, forza catalitica (*chim. gen.*) pag. 5
Opinione di Mitscherlich in proposito » »
Maniere onde si spiegano certi fatti che Berzelius attribuì alla forza catalitica » 6
Vi ha veramente un'azione di contatto? » »
Esperienze curiose di Brodie » 7
Catapleite (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Catartico acido (*chim. gen.*) » 8
Acido cartogenico » »
Catartina (*chim. gen.*) » »
Catartomannite (*chim. gen.*) » »
Cataspilite (*chim. min.*) — **Id.** » »
Catechina (*chim. gen.*) — **Sestini F.** » 9
Catecuretina » »
Bromocatecuretina » »
Derivati benzoici della catechina e della catecuretina » »
Ossicatechina » 10
Acido rubinico » »
Acido giapponico » »
Catechù, Cattù, terra giapponica (*chim. gen.*) **Id.** » »
Qualità principali del catechù » »
Composizione chimica del catechù » »
Falsificazioni » 11
Usi » »
Cattiite (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Catrame (*chim. tecn.*) — **Parone Serafino** » »
Composti principali derivanti dal catrame » »
Modo di separare i prodotti del catrame » »
Catrame di litantrace » 12
Applicaz. come combustibile per formaz. di gas » »
Applicazioni per coprire i tetti » 13
Applicazioni per estrarne il gas » »
Applicazioni per intonacare il legno ed il ferro » »
Applicazioni in agricoltura » »
Catrame del legno e della torba V. *Bitumi.*
Catrame (colori derivati dal) (*chim. tecn.*) pag. 13
Prime indagini » »
Colori dall'anilina e da' suoi derivati » 14
COLORI VIOLA » »
Malveina di Perkin, o anilina, rosoiane, indisina, viola di Perkin » »
Processo di preparazione dato dall'inventore » »
Processo di Kay » 15
Processo di Greville Williams » »
Processo di Price » »
Processo col cloro o l'ipoclorito di calce » »
Processo col prussiato rosso di Smith » »
Processo di Dale e Caro » 16
Processo di Frank e Tabourin » »
Pratiche usate nell'officina di Muller e Comp. a Basilea » »
Qualità di anilina occorrenti pel viola » 17
Proporzione di viola in pasta che si ottiene da una data quantità di anilina » »
Purificazione del viola di anilina » »
Come si vende in commercio il viola di anilina »
Reazioni principali della malveina o viola di anilina » »
Agenti riduttori sulla malveina » 18
Agenti ossidanti sulla malveina » »
Viola di metilanilina o viola di Parigi » »
Prima scoverta di Lauth » »
Processo per prepararlo di Poirier, Chappat e Bardy » »
Altri processi indicati da Lauth » 19
Viola di etilmalveina » »
Viola di malvanilina » »
Viola di rosanilina » »
Viola coll'aldeide » 20
Viola imperiale » »
Viola di Monnet » »
Viola di Nicholson » »

Viola di Mulhouse pag. 20
Viola colla rosanilina e la gomma lacca » 21
Viola col tannato di rosanilina, detto viola di Kopp » »
Viola di Hofmann, o viola di metilorosanilina e di etilorosanilina » »
Modo di renderlo solubile nell'acqua, come fu insegnato da Duprey » 22
Modificazione al processo d'Hofmann fatte da Levenstein » »
Viola d'Inghilterra » »
Viola di Guyot o Indina » »
Viola di Wanklyn » 23
Viola di Lauth e Grimaux » »
Viola di Smith e Sieberex » »
Dalia imperiale » »
Porpora di anilina di Dale e Caro » »
Porpora e lilla di Phillipps » »

Colori rossi » »

Rosso di anilina o rosanilina, fucsina, roseina, magenta, azaleina, solferino » »
Processo di Hoffmann per ottenere la rosanilina » 24
Quali siano le condizioni per la genesi della rosanilina » »
Processo di Verguin » »
Processo di Lauth » 25
Processo di Monnet e Dury » »
Azaleina col processo di Gerber-Keller » »
Processo di Schlumberger pel rosso di anilina 26
Processo di Lauth e Depouilly » »
Processo di Dale e Caro » »
Processo di Vohl » »
Processo di Delvaux » »
Processo di Sieberg » »
Processo di Laurent e Castelhaz eritrobenzina » 27
Processo di Coupier » »
Processo di Holliday » »
Processo di Williams » »
Processo di Hockey e Watson » »
Processo di Jacquemin » »
Processo di Geo Schiff » »
Processo di Wilson » »
Processo di Stark » »
Processo a cui l'industria al presente dà preferenza » »
Modificazione fatta a questo processo nelle fabbriche alemanne » 28
Metodo di Bardy » »
Metodo di Kopp » »
Purificazione dei rossi di anilina » 29
Modo di purificazione indicato da Schneider » »
Metodo di Kopp » »
Metodo di Willm » »
Metodo di Habebanck » »
Metodo di Kletzinsky » 30
Metodo di Hoffmann » »
Residui della preparazione della rosanilina, e modo di utilizzarli » »
Lacche di rosanilina » 31
Caratteri dei rossi di rosanilina » »
Natura e composizione del rosso di anilina » 32
Sali di rosanilina » »
Azione dei riduttori sulla rosanilina » 33
Azione degli ossidanti sulla stessa » »
Appendice ai rossi di anilina e suoi derivati » »
Rosso porpora di Stark » »
Rosso granato di Schultz » »
Rosso ciliegia di Calgy pag. 33
Rosso papavero, detto geranosina di Lutbringer »
Scarlatto di fucsina » 34

Colori azzurri » »

Primo osservazioni sugli azzurri ottenuti dai prodotti del catrame » »
Azzurina » »
Azzurro di Lione » »
Azzurro di luce » 35
Processo di Bardy che dà ora l'azzurro, ora il viola » 36
Azzurro di Parigi » »
Osservazioni di Wolff sulla non identità dell'azzurro di Lione e di quello di Parigi » »
Xantanna, o giallo estratto dall'azzurro di Parigi e che si fa verde » »
Insolubilità dell'azzurro di Lione, inconvenienti che ne derivano, e processo di Nicholson per renderlo solubile » 37
Altro processo, per lo stesso scopo, di Monnet e Dury » »
Altro processo di Max Vogel » »
Modificazione all'azzurro di Lione fatta da Leonhardt » »
Azzurro coll'acido arsenioso » »
Azzurro dal nitrato di anilina col clorato di potassa » »
Azzurro dal nitrato di anilina col prussiato rosso di potassa » 38
Azzurro dal cloridrato di anilina e biossido di bario » »
Azzurro dal nitrato di anilina coll'acido gallico » »
Azzurro di Mulhouse » »
Azzurro dall'aldeide sul rosso di anilina sciolto nell'acido solforico e formato coll'acido nitrico »
Altro azzurro coll'aldeide sul rosso di anilina, conforme al processo di Lauth e di Willm » »
Azzurro tra l'acido iodico e l'anilina » »
Azzurro tra il cloridrato di rosanilina e l'acido solfidrico » »
Azzurro dal semplice scaldamento del cloridrato di rosanilina » »
Azzurro dalla toluidina col cloridrato di rosanilina » »
Azzurro di rosanilina » »
Azzurro di Wanklyn » 39
Azzurro di Williams » »
Azzurro di Hoffmann » »
Azzurro di Runge » »
Composizione e proprietà dell'azzurro di anilina »

Colori verdi » »

Verdi derivati dall'azzurro di aldeide » »
Verde di aldeide preparato da Lucius » 40
Lo stesso preparato da Lauth » »
Lo stesso secondo il metodo di Hirzel » »
Metodo di Perkin pel verde di aldeide » »
Processo industriale pel verde di aldeide » »
Processo usato in Germania » »
Altro processo, pure usato in Germania » 41
Verde d'iodio, ossia verde di etilrosanilina » »
Esperienze di Wanklyn e Pacaf » »
Processo di Keisser di Lione pel verde d'iodio » 42
Altro processo per detto verde » »
Processo di Hoffmann e Girard per lo stesso » »
Modo per avere cristallizzato questo colore » »
Trasformazione del verde d'iodio » 43
Verde di Perkin » »
Lacca di verde d'anilina » »

COLORI GIALLI . . . pag 43
Gialli d'anilina . . . » »
Gialli derivanti dai residui del cloridrato d'anilina, fosfina o crisanilina . . » 44
Processo d'Alfrano per ottenere la crisanilina » »
Giallo d'anilina per mezzo di riduzione sulla rosanilina, processo di Durant . » »
Processo di Scheurer Kestner . . » »
Gialli derivanti dall'ossidazione dell'anilina » »
Processo di Mene anilina ed acido nitroso » »
Processo di Guigon e Lutringer » »
Giallo col metodo di Jaeger . » 45
Giallo col processo di Ugo Schiff » »
Natura e composizione chimica dei gialli di anilina . . . » »
Zinalina e giallo di Vogel . » »
COLORI BRUNI E MARRONI . . » 46
Marrone di Girard e Delaire . . . . » »
Color pulce di Koechlin . . . . » »
Bruno-rosso di Jacopsen . » »
Altro bruno dello stesso . . » »
Rosso bruno di Wise . » »
Altri bruni cadenti nel rosso . . » 47
COLORI NERI . . » »
Prime osservazioni sulla formazione del nero d'anilina . . . » »
Studi di Kopp in proposito . » »
Smeraldina di Kopp . » »
Altri processi di Scheurer-Kestner e di Lauth » »
Nero d'anilina, processo di Lightfoot » »
Inconvenienti di tale processo e modo di evitarli, indicati da Koechlin . » »
Processo di Coudriot . . . . » 48
Processo di Lauth . . . . » »
Lo stesso perfezionato da Koechlin » »
Altro processo indicato da Schützenberger » »
Altri inconvenienti notati da Koechlin nella applicazione del nero d'anilina » »
Quale sarebbe a condizione per lo sviluppo del nero, stando all'opinione di Koechlin » 49
Colore olivo cogli ingredienti del nero di anilina » »
Esperienze in contrario di Paraf ed altri » 50
Ricetta pel nero d'anilina col bicromato di potassa . » »
Altro processo col perossido di manganese » »
Modo di correggere alcuni inconvenienti nella stampa del nero d'anilina . » »
Tintura col nero d'anilina . » »
Nero d'anilina solubile di Coupier . . » 51
Nero d'anilina di Lucas . » »
Quale sia il più bel nero d'anilina e che meno corrode i tessuti » »
Natura del nero d'anilina . » 52
Proprietà del nero d'anilina . . » »
Saggio dei neri d'anilina . » 53
COLORI GRIGI » »
Grigio di Casthellaz . . » »
Grigio dei fratelli Depouilly » »
Grigi di Carves e Thirault » »
Modo di fare l'assaggio dei colori d'anilina » »
Assaggio per mezzo dell'acido cloridrico » »
Assaggio per mezzo della tintura e della stampa »
Reazioni che danno i tessuti tinti coi colori d'anilina . » 54
Saggio per la fucsina . » 55
Saggio pel viola . . » »
Saggio per l'azzurro . . . . » »
COLORI PREPARATI CON ALTRI ALCALOIDI DIVERSI DALL'ANILINA O CON DERIVATI DALLA BENZINA pag 55
Inalina e suoi colori . » »
Toluidina . . » »
Rosso di toluidina di Coupier » 56
Azzurri di toluidina . . » »
Verde di toluidina . » »
Viola di toluidina » »
Giallo di toluidina o crisotoluidina . . » 57
Pseudotoluidina . . » »
Nero-viola di pseudotoluidina . » »
Verde azzurro di pseudotoluidina . . » »
Rosso di pseudotoluidina . . » »
Separazione della toluidina dalla pseudotoluidina . » 58
Acido toluolico e rosso che se ne ottiene » »
Diftalamina ed azzurro della stessa » »
Xilidina » »
Rosso di xilidina » 59
Cimene e rosso che se ne ritrae » »
Cumidina e rosso dell'acido nitrocumenico » »
Azobenzolo, idrazobenzolo e benzidina colori che se ne ottengono . » »
Chinolina ed azzurro di essa, ossia cianina » »
Caratteri dell'azzurro di chinolina o cianina » 60
Chinoleina e suo azzurro . » »
PRODOTTI MISTI DEL CATRAME E LORO COLORI . . . » »
Colori ottenuti da alcuni prodotti nella distillazione del catrame e poi decomposti . » 61
Quantità dei prodotti colorati dai prodotti liquidi del catrame di litantrace » »
Colori derivati dagli idrocarburi solidi del catrame . » 62
Colori dalla naftalina » »
Come si prepara e si purifica la naftalina » 63
Caratteri della naftalina e reazione per iscoprirla . . » »
Nitronaftalina e sua preparazione » »
Derivati acidi della nitronaftalina, acido nitronaftalico, o giallo francese, ed acido crisico . . » 64
Altro giallo di nitronaftalina . . . » »
Naftiammina e modi diversi di prepararla » »
Rosso scarlatto di naftiammina » »
Rosso viola di naftiammina . » »
Viola di naftiammina » 65
Rosso scuro della stessa . . . » »
Rosso chiaro della stessa » »
Rosso e giallo della stessa . . . » »
Altro viola di naftiammina . . » »
Cianafina . . . . . » »
Viola-rosso di naftiammina » 66
Viola ed azzurri della stessa . . » »
Giallo della naftiammina di Martius, o dinitronaftolo . . » »
Altra preparazione dello stesso di Ballo » »
Rosso derivante dal binitronaftolo » »
Naftammina color porpora » »
Ossinaftiammina, verde . . » 67
Nitrosonaftalina . » »
Arancio e viola che se ne ottengono . » »
Giallo d'oro dalla nitrosonaftalina colla naftammina . . . . » »
Naftidina . » »
Color giallo per l'azione del solfuro di carbonio sulla naftiammina, color giallo . » »

Bin rosanilina e maniere diverse per prepararla pag 67
Cloridrato di rosanilina o fucsina dalla binitronaftalina » 68
Azonaftalammina e colori estrattivi da Alfrane » »
Nitronaftalammina colore simile al cercello » »
Riduzione della binitronaftalina coi polisolfuri alcalini » »
Viola prodotto da la binitronaftalina ed i solfuri di sodio o di potassio » »
Azzurro e rosso tratti dalla viola » 69
Riduzione della binitronaftalina col mezzo dei protosali di ferro e di stagno viola » »
Riduzione della binitronaftalina col mezzo del cianuro di potassio azzurro » »
Ossidazione della binitronaftalina col mezzo dell'acido solforico naftazarina o pseudoalizarina » »
Metodo di preparazione dato da Roussin » »
Metodo di preparazione dato da Tichborne » »
Metodo di preparazione di Perrot e Martel » »
Azione del solfito d'ammoniaca con ammoniaca libera sulla nitronaftalina » 70
Derivati solfonitronaftalici » »
Dianina o rosso nitronaftalico » »
Rosso scarlatto della dianina » »
Acido clorosinaftalico e sua preparazione industriale » »
Colori diversi dall'acido clorosinaftalico » 71
Acido percloroisinaftalico » »
Altri prodotti della naftalina che danno colori » »
Colori dall'antracene alizarina artificiale » »
Preparazione dell'antracene » »
Reattivo per l'antracene » 72
Come si trasformi l'antracene in alizarina artificiale » »
Colori dal crisofane Giallo Victoria » 73
Acido fenico e colori che ne derivano » »
Preparazione industriale » 74
Metodo di Kopp » »
Prodotti dell'acido fenico acido cresilico » »
Processi diversi per la preparazione dell'acido cresilico » »
Colori dall'acido cresilico corallina o permina » 75
Carminio giallo » 76
Azzulina od azzurro dell'acido cresilico » »
Acido xantofenico o giallo dell'acido cresilico » »
Acido trifenico o trifenolo rosso arancio » 77
Acido isotrifenico o trifenolo rosso arancio » »
Acido isotrifenico od isotrifenolo giallo » »
Acido bitrinitrofenico giallo » »
Acido trinitrofenico od acido picrico » »
Preparazione industriale dell'acido picrico » »
Processo di Guinon » »
Processo di Terra » 78
Processo di Carey-Lea » »
Purificazione dell'acido picrico » 79
Potere colorante del medesimo » »
Saggio dell'acido picrico col picrometro » »
Saggio per via umida » 80
Acido picrammico rosso » »
Altri derivati dall'acido picrico per opera degli ossidanti viola-azzurro » »
Acido picroramico, viola azzurro » »
Acido metapurpurico cremisi » »
Rosso di acido picrico od acido isopurpurico » »
Preparazione dell'isopurpurato di potassa » 81
Esperienze di Zulkowsky sugli isopurpurati » »
Colore granata solubile ed isopurpurato d'ammoniaca » »
Isomurexide nome dato all'isopurpurato d'ammoniaca, e sue differenze colla murexide pag 82
Derivati dall'acido sulfofenico rosso, viola, azzurro bruno » »
Colori dall'acido fenico per ossidazione *rosina o fenicrosina* » »
Altra materia bruna dallo stesso acido per ossidazione » 82
Rosso dal solfato di fenile » » »
Colori dal creosoto della torba » »
APPLICAZIONI VARIE DEI COLORI DAL CATRAME »
Lacche di anilina » » »
Colori di anilina per le carte dipinte e le litografie » 84
Colori di anilina per l'impressione tipografica e litografica » » »
Uso della rosanilina per scoprire gli acidi grassi liberi » »
Nero d'anilina per marcare la biancheria » 85
Inchiostri a base di fucsina » » »
Colori di anilina nella fotografia (vedi vol II pag 297).
Tintura delle pelli coi colori dal catrame » »
Tintura delle cose aventi origine animale, corno, legno, seta, lana, gelatina, coll'acido picrico e la fucsina » »
Tintura del corno e del legno con colori di anilina » 86
COLORI DAL CATRAME DI LEGNO » »
Azzurro del pinacello » » »
Colori dalle acque del catrame di legno viola, grigio cinerino » »
Conclusione » 87
Catrame (scorie) dall'*chim. tecn.* » »
Uso per coprire il legno ed il ferro » »
Catrame [illegible] per conservare i materiali di costruzione *chim. tecn.* » 88
Catrame solforato (*chim. tecn.*) » »
Catrame *tecn.* — **Mallone Giovanni** » »
Catrolinico acido o acido monotarinico (*chim. gen.*) **Sestini F.** » 89
Catrame *terra ratta (farm.)* » »
Tavolette o pastiglie di catrame di Bologna » »
Pastiglie di catrame colla magnesia » 90
Catrame e sue falsificazioni (*chim. anal.*) » »
Catrame (*chim. tecn.*) » 91
Uso nella tintoria e nella stampa delle tele » »
Uso nella concia delle pelli » 92
Uso per impedire le incrostazioni » »
Uso per i vini artificiali » »
Caustici (*farm.*) — **Mallone Giovanni** » »
Polvere di Vienna » » »
Caustico di Canquoin » » »
Pasta caustica di Filhos » » »
Caustici (*chim. gen.*) » »
Caustici (*farm.*) — Id » »
Caviale (*chim. gen. ed econ. dom.*) » 93
Preparazione del caviale » »
Analisi » »
Cece (*chim. agr.*) Vedi CICER ARIETINUM
Cedria (*chim. tecn.*) » »
Cedro essenza di (*chim. gen.*) » »
Cloridrati dell'essenza di cedro » 94
Citroptene » » »
Citrene » » »
Cedro falsificazioni dell'essenza di (*chim. anal.*) » »
Cedro ceneri del (*chim. anal.*) » »
Cedro limone o limo di Spagna (essenza di) (*chim. gen.*) » 95

Cedro (citrus medica) (*farm.*) pag. 95
Idrolato, sciroppo, tintura ed oleosaccaro di cedro » »
Cedra (ossi-) (*farm.*) » 96
Cedron (*farm.*) » »
Cedrino » »
Cefaloto (*chim. gen.*) » »
Celadonite o terra verde di Verona (*chim. min.*) — »
Bombicci » »
Celeri (sedano, apium graveolens (*chim. agr.*) — »
A. Selmi » »
Apio nuoroso ed esame delle qualità nutritive de' suoi tuberi » 97
Celestina (*chim. min.*) » »
Cellule vegetali (*chim. gen.*) » »
Forma delle cellule » 98
Cellule ramose » »
Cellule punteggiate » »
Cellule rigate » »
Cellule reticolate » »
Cellule a spirale » »
Cellule annulari » »
Cellule porose o pertugiate » 99
Caratteri chimici delle cellule epidermiche dei vegetali » »
Dermosa » »
Caratteri chimici delle cellule sveraceee » »
Fibrosa » »
Caratteri chimici delle cellule corticali » »
Caratteri chimici delle cellule dei raggi medullari » »
Esofibrosa ed esomeduliosa » 100
Caratteri chimici delle cellule parenchimatose » »
Parasilosa » »
Caratteri chimici delle cellule dei frutti, foglie e radici » »
Silosa » »
Caratteri chimici delle cellule del tessuto utricolare dei funghi » »
Cellulosa (*chim. gen.*) » »
Tunicina o cellulosa animale » »
Pollenina fungina, suberina, medullina » 101
Cellulosa vera e propria e paracellulosa » »
Fibrosa » »
Preparazione della cellulosa vegetale » »
Proprietà della medesima » »
Reattivo di Schweitzer per disciogliere la cellulosa » »
Combinazioni del rame e del piombo colla cellulosa » 102
Alterazione della cellulosa all'aria » »
Prodotti della distillazione secca di essa » »
Azione dell'acqua bollente » »
Azione del cloro e degli ipocloriti » »
Azione dell'acido nitrico » »
Azione dell'acido solforico, pergamena vegetale » »
Azione dell'acido fosforico e di altri acidi minerali » 103
Azione dell'acido ossalico » »
Azione del cloruro di zinco » »
Azione degli alcali » »
Azione dell'acetato basico di piombo » »
Azione degli acidi benzoico, butirrico e succinico » 104
Sali basici e cellulosa » »
Fluoruro di boro e cellulosa » »
Chitidina e cellulosa » »
Determinazione della cellulosa in un tessuto legnoso » »
Espedienti per distinguere le fibre vegetali di provenienza diversa pag. 104
Prodotti di sostituzione della cellulosa » 105
Cellulosa nitrica, nitrocellulosa, cotone fulminante » »
Trinitrocellulosa » »
Tetranitrocellulosa » »
Esanitrocellulosa » »
Eterossilina » »
Preparazione del cotone fulminante » 106
Gas che si svolgono nella detonazione del cotone fulminante » »
Azione di diversi corpi sul cotone fulminante » 107
Cellulontropentammide o trinitrotriammidocellulosa » »
Ammoniaca e cotone fulminante » 108
Permanganato e clorato di potassa sul cotone fulminante » »
Metalli alcalini sul cotone fulminante » »
Preparazione dell'eterossilina o nitrocellulosa o collodione » »
Cellulosa acetica » »
Cellulosa nitrica (*chim. tecn.*) Vedi *Pirossilina*.
Cembali e tam-tam cinesi (*chim. tecn.*) » »
Esperienze di D'Arcet sulla lega dei cembali cinesi » »
Esperienze di Champion e Richie » 109
Cementazione (*chim. tecn.*) — **Parone** » »
Qualità del carbone per cementare il ferro » »
Sale marino nella cementazione » »
Sali alcalini, calcari ed argilla nella cementazione » »
Fuligine del camino nella cementazione » »
Cementazione inversa » »
Cementi e calci idrauliche (*chim. tecn.*) — **Gonti Pietro** » »
Classificazione delle calci idrauliche fatta da Vicat » 110
Composizione delle calci idrauliche, dei cementi, e delle pietre colle quali si fabbricano » »
Composizione dei cementi secondo la loro solubilità nell'acido cloridrico » 112
Tavola della composizione dei cementi artificiali e naturali » 113
Classificazione secondo il tempo necessario all'indurimento » 114
Influenza della cottura sulla qualità delle calci idrauliche » »
Influenza del combustibile » 115
Influenza dello stato d'aggregazione dei materiali crudi » 116
Fabbricazione delle calci idrauliche o cementi » »
Estinzione delle calci idrauliche » »
Conservazione della calce idraulica e dei cementi » 117
Teoria dell'idraulicità delle calci e dei cementi » »
Teoria di Berthier e Vicat » »
Teoria di Petzholdt » »
Teoria di Kuhlmann » »
Teoria di Fuchs » 118
Teoria di Pivet e Charoney » »
Teoria di Fremy » »
Influenza della calce, silice ed allumina sulla idraulicità delle calci e cementi » »
Influenza del carbonato di calce » 119
Influenza del silicato di calce » »
Influenza del silicato di allumina » »
Influenza dei silicati multipli » 120
Influenza dell'alluminato di calce » »

Influenza del solfato di calce pag. 120
Influenza della potassa e soda » »
Influenza del ossido di ferro e di manganese » »
Conclusione sulla teoria dell'idraulicità » »
Cementi plastici (chim. tecn.) » 121
Cemento plastico di zinco » »
Cemento di Lowe » 122
Cemento di Freidinger » »
Modificazioni di Sorel al cemento di zinco » »
Cemento magnesiaco » »
Schiuma di mare artificiale » »
Cemento plastico calcareo » »
Cemento plastico calcareo ferruginoso » »
Altri cementi a centro o carcare silicee » 123
Cemento di Frebing » »
Ceneri dei corpi organici (chim. gen.) » »
Metalli e metalloidi in delle ceneri » »
Principali numerosi frequenti o costanti in delle ceneri » »
Variabilità dei costituenti minerali nei corpi organizzati » »
Corpi minerali che si trovano di rado nelle ceneri dei corpi organici » 124
Importanza dell'analisi delle ceneri delle piante » »
Variazione nella quantità delle ceneri in alcune parti delle piante secondo l'età » 125
Metodo per riconoscere la soda nelle ceneri » 126
Analisi spettrale applicata al riconoscimento di certi principi delle ceneri » »
Importanza scientifica conferita da taluni all'analisi delle ceneri delle piante per regolare la concimazione » 127
Tavola della quantità di fosfati in 100 parti di ceneri » »
Tavola della quantità di carbonato di calce e della silice in 100 parti di ceneri » 128
Tavola della composizione delle ceneri di quattro radici e tubercoli » »
Tavola delle analisi di varii steli » 129
Ceneri vulcaniche (chim. gen.) » »
Ceneri dell'Etna » »
Ceneri del cratere della solfatara nella Guadalupa » »
Tavola delle analisi di varie ceneri vulcaniche » 130
Centaurea (chim. e farm.) » »
Centaurina (estratto) (chim. gen.) » »
Proprietà dell'estratto centaurina e suo colorimento alla luce » 131
Centaurina (chim. gen.). Vedi Centaurea
Centrifugazione (chim. min.). — Bonghiani » »
Cera (chim. gen.) — Bestini F. » 132
Cera delle api » »
Cera delle Andaquies » 133
Cera della corteccia del fico » 134
Cera della canna da zucchero o cerosia » »
Acido cerosico » »
Cera di palma o cerosadum » »
Cera di carnauba » 135
Cera di myrica » »
Cera di bicuiba » »
Cera vegetabile del Giappone » 136
Cera di ucuba » »
Cera del sughero o cerosa di Chevreul » »
Cera delle foglie di cavolo » »
Cera dei frutti del sorbo e della scorza del melo » »
Cera della paglia dei cereali » »
Cera delle foglie di diverse piante » »
Cere fossili. Vedi Hatchettite e Scheerite
Cera (chim. tecn.). Parona Mordino » 137
Estrazione della cera pag. 137
Imbiancamento » 138
Usi ed applicazioni » 139
Cera preparata per dare il lucido ai pavimenti » »
Produzione e commercio » »
Fabbricazione delle candele di cera » 140
Ceruni: modo di fabbricarli » »
Cera della Cina e sua lavorazione » 141
Altre cere meno importanti » 142
Cera del Giappone e sua lavorazione » 143
Cera (falsificazioni della) e mezzi per riconoscerle (chim. anal.). Parona » 144
Ricerca e separazione dei corpi polverulenti » 145
Ricerca delle resine e della paraffina » »
Falsificazione con cera vegetale » 146
Ricerca del sego » »
Ricerca della stearina e dell'acido stearico » 147
Ceratia fossile (chim. gen.) » »
Ceratoniabina (chim. gen.) » 148
Ceratina (chim. gen.) » »
Ceralacca (chim. tecn.) » »
Ingredienti principali per le ceralacche » »
Operazioni generali per preparare le ceralacche » »
Ricette per le diverse ceralacche rosse del commercio » 149
Ricette per preparare una ceralacca casalinga » »
Maniera per dare il pulito e marcare i bastoni di ceralacca » 150
Ceralacche di varii colori » »
Ceralacche marmorizzate » 151
Ceralacche con arabesche, fiori, ecc. » »
Regole generali nella fabbricazione delle ceralacche » »
Ceramica (chim. tecn.). — Parona » 152
Origine delle ceramiche » »
Epoca in cui fu applicato lo smalto di piombo » 153
Terre cotte » »
Maioliche » 154
Porcellane » 155
Maniera fina inglese a base di silicato d'allumina e di fosfato di calce o porcellana opaca » 156
Classificazione dei prodotti ceramici » »
Classificazione di Brongniart » 157
Classificazione di Salvetat » »
Composizione delle paste » 158
Paste cotte » »
Influenza dell'allumina nelle paste ceramiche 159
Influenza dell'ossido di ferro » »
Influenza dell'ossido di manganese » 161
Influenza della calce » »
Ilarite in alcune terraglie » »
Magnesia » 162
Potassa e soda » »
Acido carbonico » »
Acido solforico » »
Acido fosforico » »
Paste crude » »
Importanza industriale della ceramica » 163
Stato della ceramica in Italia e fuori » »
Ceraunerite (chim. gen.). Vedi Cefalite
Ceraunico acido (chim. gen.) » 164
Ceraunia (chim. gen.). Vedi Gomme — Bonghiani.
Ceraunia (chim. min.) » »
Cerauo (laurus) (chim. gen.). Vedi Lauro ceraso.
Cerase (acqua di lauro) (farm.) — Nallino Gio. » »

Cerasolene (*chim. tecn.*) . . pag 165
Ceratoniina (*chim. gen.*) » »
Cereali (*chim. gen. e tecn.*). Vedi nell'Appendice.
Cereina (*chim. gen.*) . . . » »
Cerelitico acido (*chim. gen.*) » 166
Cere [illegible] » »
Cerebrina [illegible] (*chim. gen.*) » »
Cerebrina [illegible] » »
Cerebrina [illegible] » »
Cerebrina [illegible] » »
Cerebrina [illegible] » 167
Cerebrosi [illegible] (*chim. gen.*) » »
Cerebrosi [illegible] (*chim. gen.*) » »
Cerebrosi [illegible] » »
Cerebrosi [illegible] **Mellino** » 168
[illegible] refrigerante » »
[illegible] » »
Cerfoglio [illegible] » »
Cerfoglio [illegible] **Belin Antonio** » »
Cerfoglio [illegible] **ma alimentare** » »
[illegible] » »
Cerico acido [illegible] **rico, idrato di** » 169
[illegible] **Bestini F** » 170
Cerio [illegible] Vedi Singhero
Cerio [illegible] **Bombicci** » »
Cerio [illegible] (*chim. gen.*) » 171
Cerio [illegible] (*chim. gen.*) » »
Separazione del cerio dal lantano e dal didimio » 172
Cerio [illegible] » »
Cerio [illegible] » 173
[illegible] **ceroso** » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » 174
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
Cerio [illegible] (*chim. gen.*) » 175
Cerio [illegible] (*chim. gen.*) » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
Cerio [illegible] (*chim. gen.*) » 176
[illegible] **sali cerosi** » »
[illegible] » »
[illegible] » »
Solfato [illegible] » 177
Solfato [illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
[illegible] » »
Nitrato [illegible] » »
Nitrato ceroso-potassico » »
Nitrato ceroso-ammonico . . pag 177
Nitrato ceroso-magnesico . » »
Nitrato ceroso-manganoso . . . » »
Nitrato ceroso-cobaltoso . . . » 178
Nitrato ceroso-nicoloso . » »
Nitrato ceroso-zincico . . » »
Nitrato ceroso-ferroso . . . » »
Bromato ceroso . . . » »
Iodato ceroso . . . » »
Solfato ceroso . . . » »
Carbonato ceroso » »
Silicato ceroso . » »
Sali ceroso-cerici . . . . » »
Solfati ceroso-cerici . » »
Solfati ceroso-cerici ammonici . » 170
Solfati ceroso-cerici potassici » »
Nitrato ceroso-cerico . . » »
Sotto-nitrato ceroso-cerico . . » »
Nitrato ceroso-cerico potassico » »
Nitrato ceroso-cerico ammonico » »
Nitrato ceroso-cerico magnesico . » 180
Nitrato ceroso-cerico zincico . . . » »
Nitrato ceroso-cerico nicolico . » »
Carbonato ceroso-cerico . . . » »
Silicati ceroso-cerici » »
Cerio (sali fosfati di, *chim. gen.*) . » »
Solfoarsenato cerico . . » »
Solfoarsenato ceroso-cerico . » »
Solfoarsenito ceroso . . » »
Solfotellurito ceroso . » »
Solfomolibdato ceroso-cerico . » »
Iposolfomolibdati di cerio . . » »
Solfotungstato ceroso . . » »
Solfocarbonato di cerio » »
Cerio (determinazione e reazioni del, (*chim. anal.*) » »
Reazioni generali dei sali cerosi . . » »
Reazioni generali dei sali ceroso-cerici » 181
Determinazione del grado di ossidazione degli ossidi di cerio . . » »
Dosamento del cerio. . . » »
Separazione del cerio dagli altri metalli . » 184
Determinazione del peso atomico del cerio » »
Cerite (Cerite, Cerrite, Cerio ossidato silicato, ecc.) (*chim. min.*) **Bombicci** » 183
Ceroleina (*chim. gen.*) — **Bestini F** . » »
Ceroldite (Cheroldite) (*chim. min.*). — **Bombicci** » »
Ceroni o filoccini (*prof.*) . . » »
Cerone bianco di prima qualità . . . » 184
Cerone bianco di seconda qualità . » »
Cerone inglese per balli . . » »
Cerone bianco in cilindri . » »
Cerone di cosmetico bianco » »
Cosmetici all'acqua, oriani e neri . . » »
Cerojico acido (*chim. gen.*) . » »
Cerosia (*chim. gen.*) V. *Cera*, § *Cera della canna da zucchero*.
Ceroxico acido (*chim. gen.*). Vedi *Canna da zucchero*
Cerossilina (*chim. gen.*). Vedi *Palma*
Cerotene (*chim. gen.*) — **Bestini** . » 185
Cerotico acido (*chim. gen.*) — **Id** » »
Cerotati . . . » »
Cerotato d'argento . . » »
Cerotato di piombo . . » »
Eteri cerotici . » »
Cerotato di etile . . . » »
Cerotato di cerio . . » 186
Acido clero-cerotico. . » »
Clorocerotato di sodio . » »
Clorocerotato di etile . » »

Cerotti (*farm.*) — **Mallino Giovanni** *pag.* 186
Cerotto epispastico » »
Cerotto di cicuta » »
Cerulei (*chim. tecn.*) » »
Cerulei delle [illegible] (*chim. gen.*) » 187
Cerussa. Preparazione di piombo (*chim. tecn.*) » »
I. Processo [illegible] e modificazioni » »
Processo originale di Olanda » »
Disposizione diversa in alcune fabbriche, specialmente fuori di Olanda » 188
Reazioni concorrenti alla formazione della biacca nel processo olandese » 189
Modo di separare la cerussa dal piombo non intaccato » »
Processo meccanico per lo staccamento della cerussa dalle lastre di piombo » 190
Macinazione della cerussa » »
Disseccamento della cerussa » »
Modo usato in Inghilterra per evitare la diffusione del polverolo di cerussa quando si stacca dalle lastre di piombo » 191
Impastamento della cerussa con olii essiccativi » »
Modificazioni di Hodgers al processo olandese » »
Modificazione usata in Austria » »
II. Metodo per ottenere la cerussa col piombo sublimato » 192
Modificazione al metodo descritto » »
Qualità della cerussa col piombo sublimato » 193
Modificazioni di Chenot e di altri al processo col piombo sublimato » »
III. Processo francese di Clichy » »
Osservazioni di Pattison sul detto processo » 195
Osservazioni di Barresvil » »
Modificazione dell'Ozouf al processo di Clichy » »
Modificazione di Phillips » 197
Macinazione della cerussa di Clichy, usata a Lilla » »
IV. Processo in Inghilterra col mezzo del litargirio » 198
Altro processo col litargirio » »
V. Processi per reazione coi carbonati alcalini e coi clorati alcalini » »
Metodo di Lattimer con cloruro di piombo » »
Processo col solfato di piombo » 199
Altro processo col solfato di piombo » »
VI. Processo per saponificazione con alcali caustico » 200
VII. Processo per via di pressione » »
VIII. Utile che si può ritrarre dai residui della fabbricazione della cerussa » 202
IX. Falsificazioni e saggio della cerussa » »
X. Pericoli a cui espongono gli operai » »
XI. Cerussa impastata coll'olio » »
Cerussa (Piombo spatico. Piombo carbonato, Cerusse) (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Cervantite (*chim. min.*) — **Id.** » 203
Cervello (*chim. fisiol.*) Vedi *Necrosi salina*
Cervo (corno di) (*farm.*) — **Mallino Gio.** » »
Corno di cervo raspato » »
Corno di cervo calcinato » »
Spirito volatile di cervo » »
Olio volatile ed empireumatico di corno di cervo » »
Olio animale di Dippel » »
Cesio (*chim. gen.*) » 204
Estrazione » »
Cesio (caratteri dei composti e peso atomico del) (*chim. gen.*) » 206
Cesio (combinaz. coi metalloidi) (*chim. gen.*) *pag.* 206
Cloruro di cesio » »
Cloroplatinato di cesio » »
Iodoplatinato di cesio » »
Cesio (solfato di) (*chim. gen.*) » 207
Cesio (sali di) (*chim. gen.*) » »
Solfato neutro » »
Solfato acido » »
Solfato doppio » »
Allume di cesio » »
Nitrato » »
Carbonato neutro » »
Carbonato acido » 208
Tartrato » »
Picrato » »
Cetene (*chim. gen.*) — **Sestini F.** » »
Prodotti di sostituzione del cetene » »
Cetene bibromato » »
Cetene monobromato » »
Cetilcloruro cloridrico » »
Cetilene » »
Cetico acido (*chim. gen.*) — **Sestini F.** » 209
Cetile (alcole, Alcole cetilico, idrato di palmitile) (*chim. gen.*) — **Id.** » »
Cetilammina (*chim. gen.*) — **Id.** » »
Trietilammina » »
Cetile (*chim. gen.*) — **Id.** » »
Cloruro di cetile » »
Bromuro di cetile » »
Ioduro di cetile » »
Cianuro di cetile » 210
Idrato o di cetile o alcole cetilico » »
Cianato di cetile » 211
Ossido di cetile e di etile » »
Ossido di cetile e di amile » »
Ossido di cetile e potassio o cetilato di potassio » »
Ossido di cetile e di sodio o cetilato di sodio » »
Solfuro di cetile col cetil-solfidrico » »
Solfuro di cetile e di idrogeno, mercaptano cetilico o solfidrato di cetile » »
Borato cetilico » »
Solfato acido di cetile o acido solfocetilico » »
Eteri cetilici » »
Acetato di cetile » 212
Butirrato di cetile » »
Valerianato di cetile » »
Succinato di cetile » »
Cetile e cetil-idrocarburi dell'(*chim. gen.*) » »
Cetilfenomione (*chim. gen.*) » »
Cetina (*chim. gen.*) — **Id.** » »
Cetrarico acido (*chim. gen.*) » 213
Cetrarato ammonico » »
Cetrarato di piombo » »
Cetrarato di argento » »
Cevadico acido (*chim. gen.*) » »
Ceylanite (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Chamomile (*chim. min.*) — **Id.** » 214
Chiara fetida (*chim. gen.*) » »
Charbonite (*chim. min.*) — **Id.** » »
Chiara crabbe (*chim. tecn.*) » »
Cheiranthus cheiri o viola gialla (*chim. gen.*) » »
Chelerytrina (*chim. gen.*) » »
Chelidonico acido (*chim. gen.*) » »
Chelidonati » 215
Chelidonati di potassio » »
Chelidonato di soda » »
Chelidonato di ammoniaca » 216
Chelidonati di bario » »
Chelidonato di stronzio » »

Chelidonato di calcio . . pag. 216
Chelidonato di potassio e di calcio . » »
Chelidonato di magnesia . » »
Chelidonato di zinco . . . . » »
Chelidonato di ferro . . . » »
Chelidonati di piombo . » 217
Chelidonati di cromo e di antimonio » »
Chelidonati di argento . . » »
Chelidonina (*chim. gen.*) . . . . » »
Sali di chelidonina » »
Chelidonnico acido (*chim. gen.*) . » 218
Chelidoxantina (*chim. gen.*) . . . . » »
Chenevitate (*chim. min.*). — **Bombicci** . . » »
Chenopodina (*chim. gen.*). . » »
Sali di chenopodina . . . . » »
Chenopodio (*chim. gen. e farm.*) . » »
Chenopodium botris . » »
Chenopodium ambrosiades o tè del Messico » »
Chenopodium anthelminticum od anserina vermifuga . . . » 219
Chenopodium maritimum » »
Chenopodium olidum, chenopodium vulvaria » »
Chenopodium quinoa . . » »
Cherofillina (*chim. gen.*) . . . . » »
Chesterlite (*chim. min.*). — **Bombicci** » »
Chiarificazione (*farm.*) — **Nallino Giovanni** » »
Chica, Carajurù (*chim. tecn.*) . . . » 220
Childrenite (*chim. min.*) — **Bombicci** » 221
Chilleite (*chim. min.*) — **Id.** » »
Chilletite (*chim. min.*). — **Id.** » »
Chimica affinità (*chim. gen.*) — **Sestini F.** » »
Significato primitivo di questa voce nella scienza . . . . . » 222
Cenni storici sulle diverse maniere con cui fu intesa posteriormente » »
Affinità doppia . . » 223
Affinità quiescenti ed affinità divellenti » »
Esperimenti di Berthollet sull'affinità . » 224
Esperienze posteriori sulla chimica affinità » 226
Opinioni di Dumas . . » 227
Esperienze di Malagutti . . . . » 228
Esperienze di Debus e Bunsen . . . » 229
Opinioni di Maumené . . » 230
Ipotesi di Ampère, di Davy e di Berzelius » 231
Teoria B. Biot sull'affinità » 232
Esperienze di Fusinieri . . » 233
È possibile d'avere una misura dell'affinità? » »
Ricerche in proposito . . » »
Teoria di Williamson » 235
Opinioni di varii chimici moderni sull'affinità . » »
Quali effetti può produrre l'azione chimica » 237
Conclusione . . » »
China-china (storia naturale della) (*farm.*). — **Nallino Giovanni** . . » »
Distribuzione geografica delle chine » 238
Raccolta delle cortecce di china . . . » »
Cultura delle chine fuori dell'America. » 239
Progressi degli studi botanici intorno alle chine » »
Classificazione e denominazione della corteccia di china . . » »
Qualità di chine ammesse in farmacia » »
Tavola delle principali cortecce di china-china del commercio, delle specie botaniche che vi corrispondono e del loro luogo d'origine . » 242
Studii micrografici sulle chine . . » 243
China (corteccia di) (*chim. gen.*). . » 245
China china e suoi composti farmaceutici (*farm.*) » »
Chinina pura e chinina grezza . . pag. 246
Chinin . » 246
Solfato di chinina e modo di scoprirne le frodi » »
Come si amministri il solfato di chinina . » 247
Cloridrato o idroclorato di chinina » »
Ioduro di iodochinina . » 248
Iodochinina » »
Nitrato di chinina . . » »
Fosfato di chinina . . » »
Ipofosfito di chinina . . » »
Arsenito di chinina . . . » »
Arseniato di chinina » »
Antimoniato di chinina . » »
Ferrocianidrato di chinina . . » »
Acetato di chinina . . » 249
Lattato di chinina . » »
Tartrato di chinina . . » »
Solfotartrato di chinina . . » »
Citrato di chinina . » »
Citrato di chinina e ferro . » »
Chinato di chinina . » 250
Stearato di chinina . » »
Urato di chinina . » »
Tannato di chinina . . » »
Valerianato di chinina . . . . » »
Fenato di chinina . . . . » »
Etere chinico . » »
Valore terapeutico di confronto fra i sali di chinina . » 251
Altri sali di chinina di uso medico . » »
Preparati magistrali di china » »
Polvere di china . . » 252
Infuso e decozione di china . » »
Estratti di china . . . » »
Resina di china » »
Tintura alcoolica di china . . » »
Vino di china . » »
Sciroppo di china . . . » 253
Preparati di chinoidina . . . » »
Citrato di chinoidina . . . . » »
Preparati di cinconina . . . » 254
Solfato neutro di cinconina . . . . » »
Bisolfato di cinconina . . . . » »
Preparati di chinolina . . . » »
China (inchiostro della) (*ch. tecn.*). V. *Inchiostri*
China (succedanei della) (*farm.*). V. *Febbrifughi*
Chinatina (*chim. gen.*) . . . » »
Chinico anidride o chinide (*chim. gen.*) » »
Chinurina (*chim. gen.*). . . . . » »
Chinico acido (*chim. gen.*) . . . . » »
Costituzione molecolare dell'acido chinico » 256
Chinati . . . . . » »
Chinato di potassa . . . . . » 257
Chinato di soda . . . . . » »
Chinato di ammoniaca . » »
Chinato di baryta . . . » »
Chinato di stronziana . . . . . » »
Chinato di calce . . . . » »
Chinato di magnesia . . . . » »
Chinato di ittria . . . . » »
Chinato di ferro . . . . . » »
Chinato di zinco . . . . . » »
Chinato di cadmio . . . . » »
Chinato di cobalto . . . . . » »
Chinato di nicolo . . . . . » »
Chinati di rame . . . . . » »
Chinati di piombo . . . . . » 258
Chinato di mercurio . . . . . » »
Chinato d'argento . . . . . » »
Chinico etere o chinato etilico (*chim. gen.*) . » »

Chinidina (*chim. gen.*) pag. 259
Sali di chinidina » »
Solfat » »
Nitrato » »
Argentonitrato » »
Cloridrati » »
Clorozincati » »
Cloroaurato » »
Cloromercurato » »
Cloroplatinato » »
Bromidrato » »
Ioddrato » »
Acetato » »
Oleato » »
Ossalato » 260
Picrato » »
Succinato » »
Tannato » »
Tartrato » »
Tartrato di chinidina e di potassa » »
Tartrato di chinidina e d'antimonio » »
Chinidina (etilo-) (*chim. gen.*) » »
Solfati di iodetilchinina » »
Chinidina (iodo-) (*chim. gen.*) » »
Chinidrone o idrochinone verde (*chim. gen.*) » »
Sezione F » »
Prodotti clorosostituiti del chinidrone » 261
Chinidrone bicloruro o cloridrochinone bruno » »
Chinidrone tetraclorato » »
Chinidrone esaclorato » »
Chinidrone ottoclorato » »
Chinidrone tetracloroterossidato » »
Chinina (*chim. gen.*) » 262
Triidrato di chinina » »
Monidrato di chinina » 263
Reazioni della chinina » »
Sali di chinina » 264
Solfati di chinina » »
Solfato neutro » »
Solfato acido » 265
Solfato di chinina e di ferro » »
Solfito di chinina » »
Iposolfato » 266
Pentationato » »
Nitrato » »
Carbonato » »
Cloridrato neutro » »
Cloridrato acido » »
Cloroaurato o cloroiridato » »
Cloroplatinato » »
Cloromercurato » »
Cloridrato di clorozincochinina » »
Ioddrato di chinina » 267
Fluoridrato » »
Cianidrato » »
Cianoplatinato » »
Perioduro d'idroclorosoddrato di chinina » »
Ferricianidrato di chinina » »
Ferrocianidrato » »
Solfocianidrato » »
Perclorato » 268
Clorato » »
Periodato » »
Iodato neutro » »
Iodato acido » »
Fosfati » »
Pirofosfato » »
Ipofosfito » »
Arseniato » »
Arsenito » »
Cromato neutro pag. 269
Cromato acido » »
Borato » »
Acetato » »
Aspartato » »
Benzoato » »
Cianurato » »
Citrato bibasico » »
Citrato monobasico » »
Clinato » »
Croconato » »
Eugenato » »
Fenato » »
Formiato » »
Gallato » »
Lattato » »
Mellitato » »
Morintannato » 270
Oleato » »
Ossalato neutro » »
Ossalato acido » »
Picrato » »
Stearato » »
Succinato » »
Tartrati » »
Destrotartarato neutro » »
Destrotartarato acido » »
Tartrato doppio di chinina e potassa » »
Levotartarato di chinina » »
Urato » »
Valerianato » »
Chinina (idro-) (*chim. gen.*) » 271
Solfato » »
Cloroplatinato » »
Chinina (iodo-) (*chim. gen.*) » »
Solfato » »
Ioddrato » »
Solfato d'iodetilchinina » »
Chinina (ossi-) (*chim. gen.*) » »
Chinina (sali di) (*chim. tecn.*) » »
Modificazione del processo precedente, praticata presso Delondre » 273
Processo di Paven per preparare il solfato di chinina » »
Processo in cui si usa l'olio di boghè » »
Processo di Clarke » »
Preparazione del bisolfato di chinina » 274
Chinina (derivati alcolici della) (*chim. gen.*) » »
Metilochinina » »
Etilochinina » »
Cloridrato di etilochinina » »
Cloroplatinato di etilochinina » »
Ioddrato di etilochinina » »
Trioduro di metilochinina e di etilochinina » »
Solfato neutro di etilochinina » »
Solfato acido di etilochinina » 275
Benzoilochinina » »
Chinosolforico acido (*chim. gen.*) » »
Chinosolfato barnico » »
Chinoidina animale (*chim. gen.*) » »
Chinoidina (*chim. gen. e farm.*) » »
Chinoidato (*farm.*) » »
Chinolina (*chim. gen.*). — Ugo Schiff » »
Preparazione » 276
Sali di chinolina » »
Cloridrato di chinolina » »
Nitrato » »
Solfato » 277
Cromato » »
Biossalato » »

Tannato . pag. 277
Acido solfochinolico . » »
Tribromochinolina . » »
Derivati metallici della chinolina » »
Cloruro di zincochinolina » »
Nitrato di mercurochinolina » »
Acetato di mercurochinolina . » »
Cianidrato di mercurochinolina . » »
Cloruro di platosochinolina » 278
Cloruro di palladio e chinolina » »
Cloroplatinato di chinolina . » »
Cloroaurato di chinolina . » »
Cloruro di iridio e chinolina . » »
Cloruro di antimonio e chinolina . » »
Percloruro di stagno e chinolina » »
Metilochinolina . » »
Etilochinolina . » »
Amilochinolina . » 279
Chinometria (*chim. anal.*) » »
Metodo di Henry per determinare gli alcaloidi nella china-china » »
Altro metodo . » »
Metodo di Baumer e Scharlen . » »
Altro metodo . » »
Sesto metodo . » »
Altra maniera » »
Processo di Buchner . » 280
Processo di Rabourdin . » »
Processo di Maître . » »
Processo di Guenard e Gu Jermond . » »
Processo di Charles . » 281
Chinone e suoi derivati (*chim. gen.*). — **Sostituzioni F** » »
Costituzione dei corpi del gruppo chinonico e formole relative » »
Omologhi del chinone . » 283
Isomeria del chinone . » »
Chinone chinole (*chim. gen.*) — **Id.** . » »
Preparazione . » 284
Proprietà » »
Preparazione e proprietà dei prodotti clorosostituiti del chinone . » 285
Chinone monoclorato . » 286
Chinone diclorato » »
Chinone triclorato » 287
Chinone triclorobromato » »
Chinone tetraclorato » »
Cloridrame (cloranile) » 288
Metamorfosi del chinone tetraclorato e prodotti che ne derivano . » »
Acido cloranilico od acido bicloranilonico » 289
Cloranilato di potassio » »
Cloranilato di sodio . » »
Cloranilato di ammonio » 290
Cloranilato di bario . » »
Cloranilato di argento » »
Cloranilati di nichelio, di cobalto, di ferro, di rame, di piombo e di mercurio » »
Acido idrocloranilico o diclorotetrossibenzina » »
Cloruro dell'acido idrocloranilico » »
Acido tetracetildicloranilico o dicloracetossibenzina . » »
Acido cloranilamico od acido bicloroclinonamidinico » »
Cloranilaminato di ammonio » »
Cloranilaminato di bario, » »
Cloranilaminati di rame, piombo, mercurio e argento . » »
Cloranilammide o bicloroclinonammide » 291
Cloranilanilide o bicloroclinonanilide » »
Chinone tetrabromato o bromanile » »
Acido bromanilico . » pag. 291
Bromanilato potassico . » »
Acido bromanilammico od acido bibromoclinamico » »
Bromanilammide o dibromoclinonammide » »
Acido chinonico » »
Chinonammide . » 292
Chinonanilide » »
Solfidrati di chinone » »
Solfidrochinone bruno . » »
Solfidrochinone giallo » »
Chinone idrico (*chim. gen.*). — **Sostituzioni F** » »
Idrochinone monoclorato » 293
Idrochinone biclorato » 294
Idrochinone triclorato » »
Idrochinone diacetoriclorato . » »
Idrochinone diacetoriclorato » »
Idrochinone tetraclorato o cloridrame » »
Sale col potassio dell'idrochinone tetraclorato » 295
Idrochinone bicloritetraclorato » »
Idrochinone diacetilitetraclorato » »
Idrochinone tetrabromato o bromidrame » 296
Idrochinone bibromato . » »
Solfidrato tridrochinonico . » »
Solfidrato tetradrochinonico . » »
Acido solfoidrochinonico » »
Acido bisolfoidrochinonico . » »
Acido idrochinonbisolforico . » 297
Idrochinonbisolfati . » »
Sale di potassio . » »
Sale di ammonio . » »
Sale di calcio . » »
Sale di bario . » »
Acido β idrochinonbisolforico od acido β idrochinondisolforico . » »
β idrochinondisolfato di potassio » »
Sale di calcio . » »
Acido tricloridrochinonsolforico » »
Acido monoclorodiossichinonsolforico » 298
Sale potassico neutro . » »
Sale potassico acido . » »
Acido bicloroidrochinonbisolforico od acido bisolfobiclorosalicilico . » »
Bicloroidrochinonbisolfati . » »
Sale di potassio . » »
Sale di ammonio » »
Sale di bario » 299
Acido idrochinontetrasolforico od acido *tiocronico* » »
Idrochinontetrasolfati o *tiocronati* » »
Sale di potassio » »
Acido tetraossibenzinbisolforico od acido *eritrocronico* . » »
Tetraossibenzinbisolfati od *eritrocronati* » 300
Sale di potassio . » »
Sale di sodio » »
Sale di bario . » »
Acido tetrossisolfobenzinico od acido idroeritrocronico » »
Sale potassico » »
Sale sodico » »
Glico-idrochinone od *arbutina* . » »
Dinitroarbutina » 301
Costituzione dell'arbutina . » »
Pentacetilarbutina » »
Dinitropentacetilarbutina . » »
Pentabenzarbutina » »
Dibenzotriacetarbutina . » 302
Diarbutina o glicochinidrone . » »
Chinotannico acido od acido cinconotannico (*ch. gen.*) »

Chinova (zucchero di) (*chim. gen.*) . pag. 303
Chinovatannico acido (*chim. gen.*) » »
Chinovico acido (*chim. gen.*) . » »
Chinovati » »
Chinovato di potassa . » »
Chinovato di soda » »
Chinovati di bario, stronzio e calcio » »
Chinovato di rame . » »
Chinovato d'argento » »
Chinovino od amaro di chinova (*chim. gen.*) » »
Chinoroso acido (*chim. gen.*) . » 304
Chinurenico acido (*chim. gen.*) . » »
Chinurenati » 305
Chiolite (*chim. min.*) . — **Bombicci** » »
Chitina (*chim. gen.*) » »
Chivat[illegible] (*chim. min.*) — **Id.** . » 306
Chlainite (*chim. min.*) — **Id.** » »
Chodneffite (*chim. min.*) — **Id.** . » »
Church[illegible] (*chim. min.*) — **Id.** . » »
Crafenina (*chim. gen.*) » »
Ciamelide (*chim. gen.*) . » 307
Ciamelurati (*chim. gen.*) » »
Ciamelurato tripotassico » »
Ciamelurato bipotassico » »
Ciamelurato monopotassico » »
Ciamelurato sodico » »
Ciamelurato di ammonio . » »
Ciamelurato tribarico . » »
Ciamelurato di magnesio » »
Ciamelurato di rame » »
Ciamelurato di ferro . » »
Ciamelurato triargentico » 308
Ciamelurico acido (*chim. gen.*) » »
Ciamelina (*chim. gen.*) . » »
Cianammidi (*chim. gen.*) . » »
Cianammide o cianoidoammide primaria » 309
Glicocianammina . » »
Glicocianammidina . » »
Cloroci[illegible]ammide . » »
Cianetilammide » »
Cianodietilammide . » 310
Paramma isomero della cianammide » »
Dicianodiammide primaria » »
Cianodiammidina » »
Cloridrato di cianodiammidina . » »
Solfato della stessa . » »
Nitrato » »
Ossalato . » »
Acido ammidedicianico » »
Ammidedicianato potassico » 311
Ammidedicianato di rame » »
Ammidedicianato d'argento » »
Altri ammidedicianati . » »
Cianurammide o melammina . » »
Nitrato di cianurammide o di melammina » »
Solfato . » »
Fosfato . » »
Ossalato . » »
Acetato » »
Isomero della cianurammide o della melammina » »
Melammine sostituite . » 312
Trietilmelamminina » »
Trimetilmelammina » »
Triamilmelammina » »
Melamine . » »
Idromellone . » »
Acido idromellonico o mellonidrico » »
Mellonuri » 313
Mellonuro tripotassico » »
Mellonuro bipotassico . . pag. 314
Mellonuro monopotassico . . » »
Mellonuro di sodio . . » »
Mellonuro di ammonio . . » »
Mellonuro di bario . . » »
Mellonuro di stronzio . . » »
Mellonuro di calcio . . » »
Mellonuro di magnesio . . » »
Mellonuri di piombo, cromo, rame, cobalto, ferro, zinco, cadmio, manganese . » »
Mellonuro d'argento . . » »
Mellonuro mercuroso . . » »
Mellonuro mercurico » »
Mellonuro d'oro . » »
Mellonuro di platino . » »
Cianammide terziaria . . » »
Cianati (*chim. gen.*) . » 315
Caratteri generali dei cianati . » »
Cianato di potassio . » »
Cianato di sodio . . . » 316
Cianato di ammonio » »
Cianato di bario » »
Cianato di calcio . » »
Cianato di tallio . » »
Cianato di piombo » »
Cianato mercuroso . . . » »
Cianato d'argento . . » »
Cianato di potassio e platino . . » 317
Cianato di potassio e cobalto . » »
Cianati alcolici o cianici eteri (*chim. gen.*) . » »
Eteri cianici di Wurtz . » »
Cianato di etilo o carbimmide etilica . » »
Cloridrato di etere cianico . » 318
Bromidrato di etere cianico » »
Cianato di metile . » »
Cianato di butile . » »
Cianato di amile . . » »
Cianato di allile . . » »
Cianato di fenile od acido anilocianico, o carbanile, od anilcarbammide, o fenilcarbammide . . » »
Cianato di xilile . . . » 319
Cianato di xilile . . . » »
Cianato di naftile . » »
Eteri cianici di Cloez, od *eteri isocianici* o *cianetelina* » »
Cianato di etilo, di Cloez . » »
Cianato di metile, di Cloez . . » »
Metilfenilurea . » 320
Cianato di amile . . . » »
Cianati (determinazione qualitativa e quantitativa dei) (*chim. anal.*) . . . . . » »
Cianelina (*chim. gen.*) . . » »
Sali di cianelina » »
Cloridrato e solfato . » »
Cloroplatinato . » »
Nitrato . . . » 32[illegible]
Ossalato . » »
Cianetolina (*chim. gen.*) Vedi *Cianati alcolici*
Cianico acido (*chim. gen.*) . » »
Cloridrato di acido cianico » 3[illegible]
Cianidrici eteri o cianuri alcolici (*chim. gen.*) » »
Eteri cianidrici della prima classe o *nitrili* » »
Modo generale di prepararli . » »
Cianuro di metile od acetonitrile . . » 323
Combinazioni del cianuro di metile con varii cloruri » »
Cianuro di metile e tricloruro d'antimonio » »
Cianuro di metile e tetracloruro di titanio » »
Cianuro di metile e tetracloruro di stagno » 324

Cianuro di metile e cianuro di mercurio *pag.* 324
Cianuro di metile e tricloruro d'oro » »
Cianuro di metile triclorato o cloracetonitrile » »
Bromuro di cianuro di metile » »
Cianuro di etile od etere cianidrico, o metacetonitrile o propionitrile » »
Cloridrato di cianuro d'etile » 325
Bromidrato e iodidrato di cianuro d'etile » »
Cloruro di carbonile e cloruro di cianogeno con cianuro d'etile » »
Cianuro di etile e pentacloruro di antimonio » »
Cianuro di etile e d'argento » »
Cianuro di etile bicloruro » »
Bromuro di cianuro d'etile » 326
Cianuro di propile o butirronitrile o cianuro di tretile » »
Cianuro d'isopropile » »
Cianuro di butile e valeronitrile » »
Cianuro di amile o capronitrile » »
Cianuro di cetile o margaronitrile » »
Cianuro di allile » 327
Cianuro di benzile » »
Cianuro di cresile » »
Cianuro di cumenile » »
Cianuro di fenile » »
Cianuro di tolile » »
Cianuro di naftile » »
Eteri cianidrici della seconda classe, carbilammine od eteri isocianidrici » »
Isocianuro di metile o metilcarbilammina » »
Isocianuro di etile od etilcarbilammina » 328
Isocianuro d'isopropile od isopropilcarbilammina » »
Butilcarbilammina » »
Isocianuro di amile » »
Isocianuro di fenile » 329
Cianidrico acido (*chim. gen.*) » »
Preparazione secondo i varii metodi » »
Proprietà » 331
Decomponibilità dell'acido cianidrico, cagioni che la favoriscono e modi di conservarlo » 332
Decomposizione violenta e decomposizione lenta » 333
Reazioni del cloro, del bromo, dell'idrogeno e degli acidi sull'acido cianidrico » »
Cianidrico acido e cloruri metallici (*chim. gen.*) » »
Cianidrato di percloruro d'antimonio » »
Cianidrato di percloruro di stagno » 334
Cianidrato di sesquicloruro di ferro » »
Cianidrato di tetracloruro di titanio » »
Cianidrico acido ed aldeide o cianidrato d'aldeide » »
Cianidrico acido ed altri idracidi » 335
Cloridrato di acido cianidrico » »
Bromidrato di acido cianidrico » »
Iodidrato di acido cianidrico » »
Base derivante dal cloridrato di acido cianidrico » »
Cianidrico acido (determinazione qualitativa e quantitativa) (*chim. anal.*) » 336
Metodi per la ricerca dell'acido cianidrico » »
Metodo colla potassa caustica e solfato ferroso » »
Metodo col persolfuro di ammonio » »
Metodo col nitrato d'argento » »
Metodo colla potassa ed il solfato di rame » »
Metodo con un alcali e l'acido picrico » »
Metodo col persolfuro di ammonio e i vapori dell'acido cianidrico » »
Metodo di Schoenbein colla tintura di guaiaco e la soluzione di solfato di rame » »
Altro metodo di Schoenbein per scoprire l'acido cianidrico » *pag.* 337
Determinazione quantitativa dell'acido cianidrico » »
Coll'ossido di mercurio » »
Col nitrato d'argento » »
Metodo volumetrico di Liebig » 338
Processo volumetrico di Fordos e Gelis » »
Cianidrico acido (*farm.*). Vedi *Cianuri ed altri composti cianici (farm.)*
Cianidrico acido e cianuri solubili (avvelenamento coll' (*chim. tossicol.*) » »
Maniera per ricercarli nei visceri ed in altre mescolanze » »
Processo di Ossian Henry figlio » 339
Processo consigliato da Otto » »
Processo per scevrare cianuri semplici solubili e acido cianidrico dal prussiato giallo di potassa » »
Cianilico acido (*chim. gen.*) » 340
Cianina azzurro di chinolina (*chim. gen.*) — **Ugo Schiff** » »
Composizione della cianina fabbricata da Ménier » 341
Composizione della cianina fabbricata da Mueller » »
Lepicianina e chinocianina » »
Ioduro di chinocianina » »
Idrato di chinocianina » »
Cloruro di chinocianina » »
Nitrato di chinocianina » 342
Cloroplatinato di chinocianina » »
Studio della cianina, rispetto alle variazioni di colore, fatto da Schoenbein » »
Fotocianina » »
Fotoeritrina » 343
Cianina (*chim. gen.*) Vedi *Clorofilla* e *Fiori (materia colorante dei)*
Cianite (*chim. min.*). — **Bombicci** » »
Cianoformio (*chim. gen.*) » 344
Cianogeno (*chim. gen.*) » »
Cianogeno (para- (*chim. gen.*) » 346
Cianogeno solfo- Vedi *Solforcianogeno.*
Cianogeno (combinazioni del) coi composti non aventi qualità di radicali (*chim. gen.*) » »
Cianogeno ed acido solfidrico » »
Monosolfidrato di cianogeno o solfoxalenide » »
Disolfidrato di cianogeno o solfoxammide » 347
Cianogeno ed acido acetico acetato di cianogeno o cianacetammide » »
Cianogeno ed acido benzoico benzoato di cianogeno » 348
Cianogeno e metalloidi (*chim. gen.*) » »
Cianogeno e cloro » »
Cloruro gasoso di cianogeno » »
Cloruro di cianogeno e cloruri metalloidici o metallici » 349
Cloruro di cianogeno e di bario » »
Cloruro di cianogeno e di titanio » 350
Cloruro di cianogeno e di stagno » »
Cloruro di cianogeno e di ferro » »
Cloruro di cianogeno e di etile » »
Cloruro di cianogeno liquido » »
Cloridrato di cloruro di cianogeno o cloridruro di cianogeno » 351
Cloruro di cianogeno solido » »
Olio clorocianico » 352
Cristalli clorocianici » »
Cianogeno e bromo » 353
Cianuro di bromo liquido » »

Cianuro di bromo solido pag. 353
Ioduro di cianogeno » »
Cianogeno e solfo Vedi *Solfocianogeno*
Cianogeno determinazione qualitativa e quantitativa del (*chim. anal*) » 354
Ricerca del cianogeno in una mescolanza gasosa » »
Determinazione quantitativa del cianogeno libero » »
Cianoi'o (*chim. gen*) » »
Cianotricheto (*chim. min.*) » 355
Cianuramitico acido V. *Ammelina ed Ammelide*
Cianuri (*chim. gen*) » »
Cianurato monopotassico » »
Cianurato bipotassico » »
Cianurato di soda » »
Cianurato monoammonico » »
Cianurato monoidrarico » »
Cianurato biidrarico » 356
Cianurato di calce » »
Cianurato di rame » »
Cianurato di cuprammonio » »
Cianurato tripombico » »
Cianurato bargentico » »
Cianurato trargentico » 357
Cianurato d'argentammonio » »
Cianurato di argento e di ammonio » »
Cianurato di argento e di potassio » »
Cianurato di argento e piombo » »
Cianuri generalità su. (*chim. gen.*) » »
Maniere diverse di formazione dei cianuri semplici » »
Proprietà e reazioni dei medesimi » 358
Cianuri doppi e loro reazioni » 359
Processi per preparare i cianuri doppi » 360
Cianuri determinazione qualitativa e quantitativa dei (*chim. anal*) » »
Modo di scoprire il cianogeno nei cianuri » »
Maniere diverse per la determinazione quantitativa del cianogeno contenuto nei cianuri » 361
Determinazione del cianogeno per via di combustione come nelle analisi organiche » »
Determinazione in istato d'ammoniaca colla calce sodata » »
Determinazione col mezzo di un sale d'argento solubile » »
Determinazione col ossido di mercurio » 362
Determinazione col metodo volumetrico » »
Determinazione col mezzo delle reazioni tra l'acido solforico, o zinco e i cianuri » 363
Determinazione dei metalli contenuti nei cianuri metallici » »
Analisi dei cianuri che reagiscono agli acidi » »
Analisi dei cianuri col mezzo del cloruro di ammonio » »
Cianuri e cianurico acido (*form.*) » 364
Preparazione dell'acido cianidrico col metodo di Pessina » »
Ricetta per preparare estemporaneamente l'acido cianidrico » 365
Cianuro di potassio » »
Cianuro di mercurio » 366
Cianuro di oro » »
Cianuro di zinco » »
Cianoid argirato d'ioduro di potasso » »
Prussiato giallo di potassa » »
Prussiato di ferro » »
Prussiato di ferro e zinco » »
Cianuri e prussiati fabbricazione industriale ed usi dei (*chim. tecn.*) » »
Fabbricazione del cianuro di potassio pag. 366
Processo di Liebig » »
Modo con che si fabbrica il cianuro di potassio da Harris » 367
Cianuro di potassio per la doratura galvanica » »
Cianuro di potassio per argentatura » »
Cianuro di potassio per la fotografia ed altre operazioni » »
Fabbricazione del cianuro di potasso col gas ammoniacale » »
Fabbricazione del cianuro di potassio puro » 368
Usi del cianuro di potassio » »
Usi per la deposizione galvanica dei metalli e la fotografia » »
Uso per le saldature metalliche » »
Uso per l'amalgamazione de' rame » »
Uso per l'acciaiamento del ferro » 369
Cianuri delle terre alcaline » »
Cianuro doppio di ferro e potassio, detto prussiato giallo di potassa » »
Processo o metodo antico di preparazione » »
Scelta dei materiali più convenienti » »
Fabbricazione del prussiato giallo in Francia col metodo antico » 370
Fabbricazione del prussiato giallo in Germania » 371
Fabbricazione del prussiato giallo in Inghilterra » 373
Modificazioni proposte da Bramwell e Spence » 374
Come si fondano i materiali per la fabbricazione in Germania » 375
Fabbricazione del prussiato giallo coi prodotti solubili azotati, derivanti dalle materie organiche » »
Maniera con cui Kurmrodt si vale dei prodotti ammoniacali » 376
Indagini per conoscere le condizioni migliori della fabbricazione del prussiato giallo di potassa » »
Liquefazione della materia fusa ed evaporazione dei liquidi » 377
Cristallizzazione » »
Prodotti di residuo » »
Osservazioni sulla genesi del prussiato giallo » 379
Processi moderni per la preparazione del prussiato giallo di potassa » »
Fabbricazione coi residui della calce del gas » »
Fabbricazione coll'ossido di ferro che serve a purificare il gas » 380
Fabbricazione del prussiato giallo dal guano » »
Fabbricazione del prussiato giallo col mezzo del carbon fossile » »
Fabbricazione del prussiato giallo colla condensazione dei sali ammoniacali » »
Fabbricazione del prussiato giallo coi vapori delle materie animali scomposte per riscaldamento » 381
Fabbricazione del prussiato giallo col mezzo del gas illuminante » 384
Fabbricazione del prussiato giallo col mezzo dei composti ossigenati dell'azoto » »
Fabbricazione del prussiato di potassa col mezzo dell'azoto atmosferico » 385
Altre maniere per ottenere il prussiato giallo dai prodotti gassosi azotati » 386
Prussiato rosso di potassa » 388
Preparazione col metodo di Wittstein » »
Preparazione col metodo di Persoz » »
Preparazione col metodo di Schoenbein » »
Prepar. col metodo di Boettger ed Overbeck » »

Solubilità del prussiato rosso di potassa pag. 389
Acido ferrocianidrico » »
Azzurro di Prussia » »
Vecchio processo per ottenerlo » »
Modificazione al detto processo » »
Preparazione dell'azzurro di Prussia col metodo di Raymond » 390
Preparazione col metodo Wagner » »
Preparazione economica per le quantità inferiori » »
Usi dell'azzurro di Prussia » »
Azzurro di Prussia in soluzione » »
Preparazione di questo azzurro in soluzione » 391
Caratteri commerciali dell'azzurro di Prussia » »
Azzurro di Prussia basico » »
Azzurro di Monthiers » »
Azzurro di Prussia solubile e sua associazione coll'endaco » »
Azzurro di Williamson » 392
Altri colori che si possono ricavare coi prussiati alcalini » »
Verde di Prussia » »
Impurità del cianuro di potassio commerciale » »
Modo di valutare la quantità di cianuro di potassio puro in un cianuro di potassio commerciale » 393
Modo di valutare il ferrocianuro di potassio puro col prussiato giallo commerciale » »
Falsificazioni dell'azzurro di Prussia » »
Cianurici eteri o cianurati alcolici (*chim. gen.*) » 394
Eteri cianurici di Wurtz » »
Cianurato etilico od etere cianurico neutro » »
Cianurato tetracloroetilico » 395
Cianurato dietilico od etere cianurico » »
Dietilcianurati metallici » »
Cianurato trietilico o etere metilcianurico » »
Cianurato tributilico » »
Cianurato d'urea » »
Eteri cianurici varii o cianroteline » »
Etere metilocianurico » »
Azione dell'ammoniaca sull'etere metilocianurico » 396
Etere etilocianurico » »
Ammidecianurato dietilico » »
Diammidecianurato etilico » »
Etere amilocianurico » »
Etere fenilocianurico » »
Cianurico acido (*chim. gen.*) » »
Cianurina (*chim. gen.*) » 397
Cianuro d'alluminio (*chim. gen.*) » »
Cianuro d'ammonio (*chim. gen.*) » »
Cianuro d'antimonio (*chim. gen.*) » 398
Cianuro d'argento (*chim. gen.*) » »
Cianuro argentico-potassico » »
Cianuro argentico-sodico » »
Cianuro di argento, potassio e sodio » »
Cianuro di ammonio e di argento » »
Cianuro di argentoammonio » »
Cianuro con nitrato d'argento » 399
Cianuro di bario (*chim. gen.*) » »
Cianuro di benzoile o di benzile (*chim. gen.*) » »
Cianuro di benzoino (*chim. gen.*) » »
Cianuro di bismuto (*chim. gen.*) » »
Cianuro di butile (*chim. gen.*) » »
Cianuro di cacodile (*chim. gen.*) » »
Cianuro di cadmio (*chim. gen.*) » »
Cianuro di calcio (*chim. gen.*) » »
Cianuro di cerio (*chim. gen.*) » »
Cianuro di cetile (*chim. gen.*) » »
Cianuro di cinnamile (*chim. gen.*) » »
Cianuro di cobalto (*chim. gen.*) pag. 399
Protocianuro di cobalto » »
Cobalticianuro di idrogeno od acido cobalticianidrico » »
Cobalticianuro di potassio » »
Cobalticianuro di sodio » 400
Cobalticianuro di ammonio » »
Cobalticianuro di bario » »
Cobalticianuro ferroso » »
Cobalticianuro di manganese » »
Cobalticianuro di zinco » »
Cobalticianuro di cadmio » »
Cobalticianuro di rame » »
Cobalticianuro di rame e di cuprodiammonio » »
Cobalticianuro di nicelo » »
Cobalticianuro di nicelo ammoniacale » 401
Cobalticianuro di cobalto » »
Cobalticianuro di piombo » »
Cobalticianuro di stagno » »
Cobalticianuro di mercurio » »
Cobalticianuro d'argento » »
Cobalticianuro d'argento e d'argentoammonio » »
Cianuro di cromo (*chim. gen.*) » »
Protocianuro di cromo » »
Percianuro di cromo » »
Acido cromicianidrico » »
Cromicianuro di potassio » »
Cromicianuro di cobalto » 402
Cromicianuro di piombo » »
Cromicianuro ferroso » »
Cromicianuro di zinco » »
Cromicianuro d'argento » »
Cianuro di ferro (*chim. gen.*) » »
Cianuro ferroso e protocianuro di ferro » »
Cianuro ferrico » »
Cianuri di ferro intermedii » 403
Ferrocianuri, loro proprietà generali » »
Acido ferrocianidrico » 404
Ferrocianuro di potassio » »
Reazioni del ferrocianuro di potassio colle soluzioni metalliche » 407
Ferrocianuro di sodio » »
Ferrocianuro di potassio e di sodio » »
Ferrocianuro d'ammonio » »
Ferrocianuro di ammonio e cloruro ammonico » 408
Ferrocianuro di ammonio e bromuro d'ammonio » »
Ferrocianuro d'ammonio e di potassio » »
Ferrocianuro di rubidio » »
Ferrocianuro di bario » »
Ferrocianuro di bario e di potassio » 409
Ferrocianuro di stronzio » »
Ferrocianuro di stronzio e di potassio » »
Ferrocianuro di calcio » »
Ferrocianuro di potassio e di calcio » »
Ferrocianuro di calcio e di sodio » »
Ferrocianuro di calcio e di stronzio » 410
Ferrocianuro di litio » »
Ferrocianuro di litio e di potassio » »
Ferrocianuro di magnesio » »
Ferrocianuro di magnesio e di potassio » »
Ferrocianuro di magnesio e di ammonio » »
Ferrocianuro di talio » »
Ferrocianuro d'alluminio » »
Ferrocianuro di cerio » »
Ferrocianuro di zinco » »
Ferrocianuro di zinco e di zincodiammonio » »
Ferrocianuro ferrico od azzurro di Prussia » »
Azzurro di Prussia solubile » 412
Altri azzurri solubili » »

Ferrocianuro ferrico e di ferricoammonio pag 412
Ferrocianuro di ferrico e di potassio » 413
Ferrocianuro ferroso-potassico » »
Ferrocianuro di manganese » »
Ferrocianuro rameoso » »
Ferrocianuro potassico-rameoso » 414
Ferrocianuro potassico-rameoso e cianuro di potassio » »
Ferrocianuro ramico » »
Ferrocianuro di cuprammonio » »
Ferrocianuro d'amminocuprammonio » »
Ferrocianuro cupripotassico » 415
Ferrocianuro cuprisodico e cuprammonico » »
Ferrocianuro di nicolo » »
Ferrocianuro di nicolo [decammoniacale o ferroc. di triammino-nicolo-diammonio » »
Ferrocianuro di nicolo biammoniacale o ferrocianuro di nicolo diammonio » »
Altri ferrocianuri di nicolo ammoniacali » »
Ferrocianuro di cobalto] » 416
Ferrocianuro di piombo » »
Ferrocianuro di stagno » »
Ferrocianuro di mercurio » »
Ferrocianuro di mercurio e di mercurammonio » »
Ferrocianuro d'argento » »
Ferrocianuri di molibdeno » »
Ferrocianuro di uranio] » »
Ferrocianuro di etilo » »

FERRICIANURI » 417

Ferricianuro di potassio » »
» di potassio e ioduro di potassio » 420
» di sodio » »
» di sodio e di potassio » »
» di bario » »
» di bario e di potassio » »
» di calcio » »
» di magnesio » »
» ferroso, od *azzurro di Turnbull* »
» ferroso-ferrico, od *azzurro di Pelouze* » 421
» potassico-ferroso » »
» di manganese » »
» di zinco » »
» di cadmio » »
» di rame » »
» di cobalto » »
» di nicolo » »
» di nicolo e di nicolammonio » »
» di piombo » »
» di piombo e di potassio » »
» di argento » »
» mercuroso » »

NITROFERRICIANURI o NITROPRUSSIATI » »

Acido nitroferricianidrico » 424
Nitroferricianuro di potassio » »
» di sodio » »
» d'ammonio » »
» di bario » »
» di calcio » »
» ferroso » »
» di rame » »
» d'argento » »
Cianuro d'iridio (*chim. gen.*) » »
Cianuro d'iridio (*chim. gen.*) » »

IRIDIOCIANURI » 425

Acido iridiocianidrico » »

Iridiocianuro di potassio pag. 425
» di bario » »
Cianuro d'iridio (*chim. gen.*) » »
Cianuro di manganese (*chim. gen.*) » »

MANGANOCIANURI » »

Manganocianuro di potassio » »
Manganocianuro manganoso-potassico » 426
» di sodio » »
» di ammonio » »
» di bario » »
» di calcio » »
» di piombo » »

MANGANICIANURI » »

Manganicianuro di potassio » »
» di sodio » »
Cianuro di mercurio (*chim. gen.*) » »
Cianuro mercurico » »

COMBINAZIONI DEL CIANURO DI MERCURIO » 427

Combinazioni del cianuro di mercurio col cloruro di potassio » 428
» col cloruro di sodio » »
» col cloruro di bario » »
» col cloruro di stronzio » »
» col cloruro di calcio » »
» col cloruro di magnesio » »
» col cloruro di ammonio » »
» col cloruro di zinco » »
» col cloruro di manganese » »
» col cloruro di cobalto » »
» col cloruro di nicolo » »
» col cloruro mercurico » »
» col percloruro di stagno » »
» col protocloruro di stagno » »
» col bromuro di potassio » »
» col bromuro di sodio » »
» col bromuro di bario » »
» col bromuro di stronzio » »
» col bromuro di calcio » »
» coll'ioduro di potassio » »
» coll'ioduro di sodio » »
» coll'ioduro di bario » »
» coll'ioduro di stronzio » »
» coll'ioduro di calcio » »
» col cianuro di potassio » »
» col cianuro di sodio » »
» col cianuro di zinco » »
» col cianuro di piombo » »
» col ferrocianuro di potassio » »
» col solfocianato potassico » »
» col solfocianato di bario » 429
» col solfocianato di calcio » »
» col solfocianato di magnesio » »
» col nitrato d'argento » »
» col nitrato di mercurio » »
» coll'iposolfito di potassa » »
» col cromato neutro di potassa » »
» col cromato d'argento » »
» col acetato di soda » »
» col formiato ammonico » »
» col formiato potassico » »
» cogli alcaloidi » »
Cianuro di nicolo (*chim. gen.*) » »

CIANURI DOPPI DI NICOLO E DI ALTRI METALLI » »

Cianuro di nicolo e di potassio » »
» e di sodio » »
» e di ammonio » 430
» e di bario » »

Cianuro di nicolo e di calcio . . pag. 430
» e di cobalto . . . » »
» e di rame . . » »
» e di ferroso . . . » »
» e di piombo . . » »
Cianuro di platino (*chim. gen.*) » »
Protocianuro di platino . . » »
PLATINOCIANURI . » »
Acido platinocianidrico . . » 431
Platinocianuro di potassio . . . » »
» di sodio . » 432
» sodico-potassico . . » »
» di ammonio . . . » »
» di bario . . . . » »
Protocianuro di stronzio » »
» di stronzio e potassio . » 433
» di calcio . » »
» di calcio e potassio . . » »
» di magnesio . . . . » »
» di magnesio e potassio . » »
» di cerio » »
» di lantano . . » »
» di nicolammonio . . » 434
» di cobaltammonio . . » »
» di rame . . . » »
» di cuprammonio . . » »
» di zincammonio . . » »
» di cadmio . . » »
» di cadmammonio . » »
» di piombo . . » »
» di mercurio . . . » »
» d'argento . . . » »
» platinico . . . . » »
» di platosodiammonio . » 435
» di etilo » »
» d'etilammonio . » »
» di cincomina . . . » »
PLATINICIANURI ed anche PLATINOSESQUICIANURI . . . . . » 436
Cloroplatinocianuro di potassio, o platinicianuro di potassio » 437
Percloroplatinocianuro di potassio e cianuro platinico con cloruro potassico . » »
Bromoplatinocianuro di potassio » »
Cloroplatinocianuro di ammonio, o platinicianuro di ammonio . . » »
Cloroplatinocianuro di litio, o platinocianuro di litio . . . » »
Cloroplatinocianuro di magnesio . » 438
Nitroplatinocianuro di piombo, o platinocianuro di piombo . . . » »
Cianuro d'oro (*chim. gen.*) . . . » »
Protocianuro d'oro o cianuro auroso » »
Cianuro auroso potassico, od aurocianuro di potassio . » »
Cianuro auroso-ammonico, od aurocianuro ammonico . . . . . » 439
Tricianuro d'oro . . . . » »
Acido auricianidrico . . . » »
Cianuro auricopotassico, od auricianuro di potassio . » »
» aurico-ammonico, od auricianuro d'ammonio . . » 440
» aurico-baritico . . . » »
» aurico calcico . . . » »
» aurico-magnesico . . » »
» aurico-argentico . » 441
Cianuro d'osmio (*chim. gen.*) . . » »
OSMIOCIANURI . . . . pag. 441
Acido osmio-cianidrico . . . » »
Osmiocianuro di potassio . . . . » »
» di bario . . . . » »
» di bario e di potassio » »
» ferroso . . . . » »
» ferrico . » 442
Cianuro di palladio (*chim. gen.*) . » »
Palladocianuro potassico . . . » »
Cianuro paladico . . » »
Cianuro di potassio (*chim. gen.*) . . » »
Cianuro di rame (*chim. gen.*) . » 443
Cianuro rameoso . . . » 444
CUPROSOCIANURI . . . . » »
Cuprosocianuro di potassio » »
Diversi cuprosocianuri di potassio » »
Cuprosocianuro di sodio . . » 445
» di ammonio . . » »
Cuprosocianuro di bario . . . . » »
» di bismuto . . . . » »
» di zinco . . » »
» di cadmio » »
» di ferro » »
» di manganese . . » »
» di piombo . . » »
» di uranio . . . » »
CIANURO RAMEOSO-RAMICO, O CUPROSO-CUPRICO . . . . . » »
Cianuro cupreso-cuprico ammoniacale, o cianuro cupreso di cuprammonio » 446
Cianuro cupreso-cuprico biammoniacale » »
Cianuro cupreso-cuprico triammoniacale » »
CIANURO RAMICO O CIANURO CUPRICO » »
Cupricianuro di potassio . . . » 447
Cianuro di sodio (*chim. gen.*) . . » »
Cianuro sodicopotassico . . . » »
Cianuro di rutenio (*chim. gen.*) . . » »
Acido rutenicianidrico . . . » »
Rutenocianuro di potassio . . » »
Cianuro di rubidio (*chim. gen.*) . . » »
Cianuro di stagno (*chim. gen.*) . » »
Cianuro di tallio (*chim. gen.*) . . . » »
Cianuro di titanio (*chim. gen.*) . . . » »
Azocianuro di titanio . . . . » 448
Cianuro di zinco (*chim. gen.*) . . . » »
Cianuro di zinco e di potassio . . » »
» di zinco e di sodio . » »
» di zinco e di ammonio . . » »
» di zinco e di bario » »
» di zinco e di calcio . . . » »
» di zinco e di piombo . » 449
Cicer arietinum o cece (*chim. agron.*). — **Balsi Antonio** . . . . » »
Importanza alimentare del cece . . » »
Ciclame (*farm.*) — **Nallino Giovanni** » 450
Ciclamina (*chim. gen.*) . . . . » »
Ciclaminetina . . . . . » 451
Cicoria (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cicoria (*farm. ed econ. dom.*). — **Nallino** . » 452
Cicuta (*chim. gen.*) . . . . . » »
Cicuta (*farm.*). — **Nallino** . . . » 453
Cicutina o conina greggia . . . » 454
Preparati farmaceutici di cicuta . . » »
Cicuta (*chim. tox.*) . . . . . » »
Cicutina (*chim. gen.*) » 455
Cicutina (*chim. gen.*) Vedi *Conina*
Cigaretti (*farm.*). — **Nallino** . . . . » 456
Cigaretti arsenicali di Trousseau . . » »

Cigarette antimiasmatiche pag. 456
Cigarette mercuriali di Bernard » »
Cigarette di canfora di Raspail » »
Ciliegio (*chim. agron.*) — **Selmi Antonio** » »
Cimene (Cimolo) (*chim. gen.*) — **I. Guareschi** » 457
Cimene del cumino (metilpropilbenzina, cimolo) » 458
Nitrocimene » 459
Dinitrocimene » »
Trinitrocimene » »
Acido solfocimenico » »
Solfocimenati » »
Cimene clorato » »
Cimene bromato » 460
Nitrocimene » »
Idrazocimene » »
Ammidocimene » »
Isomeri del cimene cimene della canfora » »
Nitroderivati del cimene della canfora » »
Solfoderivati del medesimo » »
Cloro e bromoderivati del cimene della canfora » »
Opinioni sulla costituzione del cimene della canfora » »
Tetrametilbenzina α » 461
Tetrametilbenzina β o *durol* » »
Dinitrodurol » »
Dibromodurol » »
Etilmetilbenzina (*stirolene*) » »
Isobutilbenzina » »
Dietilbenzina » 462
Cimici (modo di estirpare le) (*econ. dom.*) » »
Cimicico acido (*chim. gen.*) » 463
Cimicati » »
Cimicato di etilo » »
Cimidina (*chim. gen.*) — **I. Guareschi** » »
Cloridato di cimidina » »
Nuova base della cimidina » »
Cimiteri (*igien.*) — **Selmi Antonio** » 464
Quale la esposizione del terreno per forme cimitero » »
Quale la qualità più adatta del terreno » 465
Esperienze sulla decomposizione della carne sotterrata » 466
Modo d'analizzare i terreni per uso di cimiteri » »
Cimolite (*chim. min.*) — **Bombicci** » 468
Cinabro (*chim. gen.*). (V. *Mercurio solfuro di*).
Cinabro (*chim. tecn.*) » »
CINABRO PER VIA SECCA » 469
Fabbricazione del cinabro quale fu descritta da Tuckert » »
Fabbricazione del cinabro secondo il metodo descritto da Ritter » »
Fabbricazione del cinabro quale fu descritta da Misake » »
CINABRO PER VIA UMIDA » 471
Cinabro fabbricato col metodo descritto da Kirchoff » »
Cinabro per via umida, secondo il metodo di Brunner » »
Cinabro per via umida conforme al metodo di Jacquelin » 472
Cinabro per via umida secondo il metodo di Werhle » »
Cinabro per via umida, secondo il processo di Firmenich » »
Cinabro per via umida, secondo il processo di Gauthier, Bouchard e Hamet » 473
Cinabro per via umida, secondo il metodo di Fleck pag. 473
Cinabro (falsificazione del) (*chim. anal.*) » »
Cinabro verde o verde di Prussia (*chim. tecn.*) » »
Cinabro (mercurio solforato) (*chim. min.*) — **Bombicci** » 474
Cinalina, Zinalina (*chim. gen.*) » 475
Cinarina (*chim. gen.*) » »
Cincona (rosso di) (*chim. gen.*) » »
Cincomeline (*chim. gen.*) » »
Cinconicina (*chim. gen.*) » 476
Cinconico (carbossi- acido (*chim. gen.*) » »
Carbossicinconicato baritico » »
» rameico » »
» argentico » »
Cloroplatinato di acido carbossicinconico » »
Cinconidina (*chim. gen.*) » »
Sali di cinconidina » 477
Cloridrato neutro di cinconidina » »
Cloridrato acido » » »
Cloromercurato » » »
Cloroplatinato » » »
Fluoridrato » » »
Solfato neutro » » »
Bisolfato » » »
Iposolfito » » »
Nitrato » » »
Clorato » » »
Acetato » » 478
Butirato » » »
Citrato » » »
Formiato » » »
Ippurato » » »
Ossalato » » »
Cloruato » » »
Tartrato neutro » » »
Tartrato acido » » »
Valerianato » » »
Cinconidina derivati alcoolici della) (*chim. gen.*) » »
Idrato di metilcinconidina » »
Cinconidina (iodo-) (*chim. gen.*) » »
Cinconina (*chim. gen.*) » »
Sali di cinconina » » 479
Solfato neutro di cinconina » »
Solfato acido » » » 480
Iposolfato » » » »
Iposolfito » » » »
Nitrato » » » »
Carbonato » » » »
Perclorato » » » »
Clorato » » » »
Periodato » » » »
Iodato » » » »
Fosfato » » » »
Cloridrato neutro » » » »
Cloridrato acido » » » 481
Cloroiridato » » »
Clorozincato » » »
Clorozincato acido » » »
Cloromercurato » » »
Cloroplatinato » » »
Fluoridrato » » »
Bromidrato acido » » »
Bromidrato neutro » » »
Ioduro » » 482
Cianidrato » » »
Ferrocianidrato » » »
Ferricianidrato » » »
Acetato » » »
Benzoato » » »

Cianurato di cinconina pag. 482
Cloruro » » »
Citrato neutro » » »
Citrato acido » » »
Formiato » » »
Ippurato » » »
Mellato » » »
Ossalato neutro » » »
Ossalato acido » » »
Ossalurato » » »
Picrato » » 483
Rocrellato » » »
Succinato » » »
Tannato » » »
Tartarato neutro » » »
Destrotartarato acido » » »
Destrotartarato acido » » »
Levotartarato » » »
Tartarato d'antimonio e di cinconina » »
Urato di cinconina » »
Cinconina (derivati della) (chim. gen.) » »
Cinconina bicloruata » »
Bicloridrato di cinconina bicloruata » »
Bicloroplatinato di cinconina bicloruata » 484
Bibromidrato di cinconina bicloruata » »
Nitrato di cinconina bicloruata » »
Bromocinconina » »
Cloridrato di bromocinconina » »
Cloroplatinato di bromocinconina » »
Sesquibromocinconina » »
Bicloridrato di cinconina sesquibromata » »
Cloroplatinato di cinconina sesquibromata » »
Cloridrobromidrato di cinconina sesquibromata » »
Nitrato di cinconina sesquibromata » »
Bibromocinconina » »
Bicloridrato di bibromocinconina » 485
Metilocinconina » »
Ioduro di metilocinconina » »
Benzoilecinconina » »
Cinconina (beta-) (chim. gen.) » »
Cinconina (idrato di) (chim. gen.) » »
Cinconina (idro-) (chim. gen.) » »
Cinconina (iodo-) (chim. gen.) » 486
Solfato d'iodocinconina » »
Cinconina (ossi-) (chim. gen.) » »
Cinconina (farm.). Vedi China-china (farm.).
Cinconina (chim. gen.) » 487
Cinebene e cinefene (chim. gen.). Vedi Seme santo (essenza di).
Cinerilite (chim. min.) » »
Cinerite (chim. min.) — Baretti » »
Cinnamati (chim. gen.). — Adolfo Casali » »
Cinnamato d'alluminio » »
» di ammonio » »
» di antimonio e di potassio » 488
» di argento » »
» di bario » »
» di calcio » »
» di cobalto » »
» di ferro » »
» di magnesio » »
» di manganese » »
» di mercurio » »
» di nicelo » »
» di piombo » »
» di potassio » »
» di rame » »
» di sodio » »
» di stagno » »
» di stronzio » 489
Cinnamato di uranile » » pag. 489
» di zinco » »
Cinnamati alcolici. Vedi Cinnamici eteri.
Cinnamenia. Vedi Cinnamato di benzile.
Cinnamene (chim. gen.). — Casali » »
Metamorfosi, sintesi e costituzione del cinnamene » 490
Metacinnamene » 491
Bromuro di cinnamene » »
Cloruro di cinnamene » 492
Clorocinnamene » »
Esacloruro di cinnamene bicloruro » »
Nitrocinnamene » »
Nitrometacinnamene » »
Cinnamica aldeide. Vedi Cinnamile (idruro di).
Cinnamica anidride (chim. gen.). — Id. » »
Cinnamici eteri o cinnamati alcolici (chim. gen.) — Id. » »
Cinnamato di benzile od etere benzilcinnamico, o cinnamenia » »
Metamorfosi della cinnamenia » 493
Acido nitrosocinnamico o carbobenzoico » »
Cinnamato di cinnamile o storacina » »
Metamorfosi della storacina » 494
Cinnamato di metile » »
Cinnamico acido (chim. gen.). — Id. » »
Estrazione dell'acido cinnamico dai balsami, acido cinnamico naturale » 495
Acido cinnamico artificiale » »
Metamorfosi di decomposizione dell'acido cinnamico » 496
Cinnamico acido (prodotti di sostituzione del) (chim. gen. — Id.) » 497
Acido bromocinnamico α » »
Bromocinnamati » »
Acido (tribromofenil)propionico » »
Acido bromocinnamico β » »
Acido clorocinnamico » »
Clorocinnamati metallici » »
Cloroctanamato d'ammonio » »
» d'argento » »
» di bario » 498
» di calcio » »
» di potassio » »
Clorocinnamati alcolici » »
Cloro cinnamato di cinnile o clorostiracina » »
Acido nitrocinnamico » »
Nitrocinnamati metallici » »
Nitrocinnamato d'ammonio » »
» d'argento » »
» di bario » »
» di calcio » »
» di magnesio » »
» di mercurio » »
» di potassio » »
» di rame » 499
» di sodio » »
» di stronzio » »
Nitrocinnamati alcolici od eteri nitrocinnamici » »
Nitrocinnamato di etile » »
» di metile » »
Prodotto di riduzione dell'ac. nitrocinnamico » »
Carbostirile » » »
Stirilina od ammidostirolo » »
Anidride nitrocinnamica » 500
Acido solfocinnamico » »
Solfocinnamati » »
Solfocinnamato d'argento » »
» di bario » »
» di potassio » »

Cinnamico alcole, o stirone, o stirracione, od alcole cinnilico (*chim. gen.*). — **Casali** . pag. 500
Metamorfosi dell'alcole cinnamico » 501
Etere cinnamilcloridrico o cloruro di cinnile » »
Etere cinnamiliodidrico o ioduro di cinnile » »
Etere cinnamilcianidrico o cianuro di cinnile » »
Mercaptano cinnilico o solfidrato di cinnile » »
Etere cinnamico od ossido di cinnile » »
Etere di cinnile e di etile » »
Cinnamile e suoi derivati (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Gruppi principali della serie cinnamica » »
Cloruro di cinnamile » 502
Cianuro di cinnamile » »
Idruro di cinnamile ed essenza di cannella » »
Metamorfosi dell'idruro di cinnamile » 503
Clorocinnosa o idruro di tetraclorocinnamile » »
Idruro di clorocinnamile » »
Derivato dalla reazione dell'idruro di cinnamile con iodio e ioduro di potassio » »
Cloridrato d'idruro di cinnamile » »
Nitrato d'idruro di cinnamile » »
Idruro di solfocinnamile o tiocinnolo » 504
Solfito di cinnamieammonio » »
Solfito di cinnamilepotassio » »
Solfito di cinnamilesodio » »
Cinnidrammide » »
Cinnamile (idrato di). Vedi *Cinnamico alcole*.
Cinnamilesione. Vedi *Cinnamato di cinnile*
Cinnammide. **Id.** » 505
Nitrile cinnamico » »
Nitrocinnammide » »
Fenilcinnammide » »
Nitranisilcinnammide » »
Cinnamilide. Vedi *Fenilcinnammide*
Cinnilammina (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Cloruro di cinnilammina » »
Cinnile (*chim. gen.*). **Id.** » »
Cinnilico alcole. Vedi *Cinnamico alcole*.
Cinnitranisidina. Vedi *Nitranisilcinnammide*
Cinodina (*chim. gen.*) » 506
Cinoglossa (*chim. gen.*) » »
Cinoglossa (*farm.*). — **Nallino Giovanni** » »
Massa pillolare di cinoglossa » »
Cioccolatte (*chim. tecn.*). — **Parone Serafino** » »
Origine, Natura, ecc. » »
Composizione chimica del cacao » 508
Fabbricazione del cioccolatte » »
Mondatura » »
Abbrustimento » »
Fabbricazione delle paste di cioccolatte » 511
Formole diverse per la composizione delle paste » 513
Cioccolatte semplice mezzo fino » »
» semplice fino » »
» finissimo » 514
» ordinario » »
» con vaniglia » »
» mezza vaniglia » »
» a due aromi » »
» a doppia vaniglia » »
» osmazomico » »
Cioccolatte (falsificazioni del) (*igien.*). — **Nallino** » »
Cioccolatte (*igien.*). — **Id.** » 516
Cioccolatti medicinali (*farm.*). — **Id.** » »
Cioccolatte antelmintico » »
» ferruginoso » »
» purgativo » »
Ciottoli (*chim. min.*). — **Baretti** » 517
Ciottoli d'Egitto (*chim. min.*). — **Id.** » »
Cipolla (*chim. agron.*). — **Selmi Antonio** » »
Cipollino (*chim. min.*). — **Baretti** pag. 518
Cirrotite (*chim. min.*). — **Hombicoi** » »
Cirtolite (*chim. min.*). — **Id.** » »
Cisterne (*igien.*) » »
Depurazione dell'acqua delle cisterne nuove e delle vecchie » 519
Cisterne di Venezia, loro costruzione » »
Cistina (*chim. gen.*). **I. Guareschi** » »
Calcoli di cistina » 520
Modo di riconoscere i calcoli di cistina » »
Citisina (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Cloridrato di citisina » 521
Nitrato » »
Altra citisina » »
Citiso (*chim. agron.*). — **Selmi Antonio** » »
Citraconati (*chim. gen.*). — **Sestini F.** » »
Citraconato acido di potassio » 522
» neutro di potassio » »
Acido bromotriconico » »
Bromoticonato d'ammonio » »
» d'argento » »
» d'etile » »
Acido bromitonico » »
Citraconato di sodio » »
» acido d'ammonio » »
» acido d'argento » »
» neutro d'argento » »
» acido di calcio » »
» neutro di calcio » »
» acido di stronzio » »
» neutro di stronzio » »
» acido di bario » »
» neutro di bario » »
» acido di piombo » 523
» neutro di piombo » »
» di magnesio » »
» di nichelio » »
» neutro di cobalto » »
» di ferro » »
» di manganese » »
» di stagno » »
» di mercurio » »
» di etile » »
Citraconici ammidi (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Citraconammide » »
Citraconimide » »
Fenilcitraconimmide o citraconanile » »
Iodofenilcitraconimmide o citraconiodanile » 524
Dinitrofenilcitraconimmide o citracondinitranile » »
Acido citraconammico » »
Acido fenilcitraconammico o acido citraconanilico » »
Acido dinitrofenilcitraconammico » »
Citraconico acido od acido piroctrico (*chim. gen.*). **Id.** » »
Acido citradibromopirotartarico » 525
Acido bromopropellitico » »
Acido monobromocitraconico » »
Eulito o Dislite » »
Citraconile (ossido di) o citraconica anidride. **Id.** » »
Anidride bromocitraconica » 526
Cloruro di citraconile » »
Citramalico acido (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Citramalati » »
Citramalato di potassio » »
» di bario » 527
» di piombo » »
» di argento » »
Acido clorocitramalico » »

Clorocitramalato di potassio . . . pag 527
» di ammonio » »
Clorocitramalato di bario . . » »
» di piombo » »
» di argento » »
Citratartarico acido (*chim. gen.*) — **Sestini F.** » »
Citratartarati » »
Citratartarato di potassio » »
» di bario » »
» di piombo » »
» di argento » 528
Citrati (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Citrati alcalini » »
Citrato tripotassico » »
» bipotassico » »
» monopotassico » »
» trisodico » »
» bisodico » »
» monosodico » »
» triammonico » »
» biammonico » 529
» monoammonico » »
» di litio » »
» di potassio e di ammonio » »
» di sodio e di ammonio » »
» di sodio e di potassio » »
» tricalcico » »
» bicalcico » »
» tribarico » »
» bibarico » »
» monobarico » 530
» tristronzico » »
» bistronzico » »
» trimagnesico » »
» bimagnesico » »
» di alluminio » »
» di glucio » »
» d'itrio » »
» di zirconio » »
» di torio » »
» di cerio » »
» trizincico » »
» bizincico » 531
» trimanganoso » »
» bimanganoso » »
» poli manganoso » »
» triferroso » »
» ferrico » »
» tricadmico » »
» tricobaltico » »
» acido di cobalto » 532
» trinichelico » »
» tripiombico » »
» bipiombico » »
» basico di piombo » »
» di rame » »
» mercuroso » »
» mercurico » »
» argentoso » »
» triargentico » 533
» di argento e di calcio » »
» di stagno » »
» di uranio » »
» di vanadio » »
» di tellurio » »
» di palladio » »
» di iallio » »
» di antimonio e potassio » »
Citrati (preparazione industriale dei) (*chim. tecn.*) — **Id.** » »
Preparazione del citrato di calce in Sicilia pag 533
Preparazione del citrato di magnesia » 534
Citrene (*chim. gen.*). — **Sestini F.** » »
Citriche anime (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Citrammide » »
Fenilcitrammide o citranilide » »
Citrimmide » 535
Fenilcitrimmide o citrobianile » »
Acido fenilcitrammico od acido citranilico » »
Fenilcitrammato d'argento » »
» d'anilina » »
Acido difenilcitrammico o citrobianilico » »
Difenilcitrammato di bario » 536
» d'argento » »
» di anilina » »
Citrici eteri (*chim. gen.*) — **Id.** » »
Citrato trimetilico » »
» dimetilico ad acido dimetilcitrico » »
» monometilico od acido metilcitrico » »
Acetilcitrato trietilico » »
Citrato monamilico ad acido amilcitrico » »
Citrato monoamilico biammonico » »
» potassico » 537
» sodico » »
» calcico » »
» piombico » »
» argentico » »
Citrato monoetilomonoamilico » »
Citrati glicerici » »
Citrato monoglicerico o citromonoglicerina » »
Citrato biglicerico o citroglicerina » »
Citrico acido (*chim. gen.* — **Id.** » »
Preparazione » »
Proprietà » 538
Prodotti delle reazioni sull'acido citrico » 539
Acetato metilico perclorato » »
Acetato metilico quinclorato » »
Acido biclorossalico » »
Bromoxaformio » »
Acidi solforati dalla reazione dell'acido citrico col solforico » 540
Acido ossiclorocitrico » »
Basicità e costituzione dell'acido citrico » »
Reattivi e ricerca dell'acido citrico » 541
Separazione e determinazione dell'acido citrico » 542
Citrico acido (*farm.*) » »
Citrati » »
Citrico acido (falsificazioni del) (*chim. anal.*) » »
Clausthalia (*chim. min.*). — **Bombicci** » 543
Clayte (*chim. min.*). — **Id.** » »
Clemato (canfora di) (*chim. gen.*) » 544
Clematina (*chim. gen.*) » »
Clichets (*chim. tecn.*) » »
Clinoclasite (*chim. min.*) — **Id.** » »
Clisteri o lavativi (*farm.*) » »
Cloralbina (*chim. gen.*) » »
Cloralio o cloralio (*chim. gen.*) » »
Preparazione » 545
Proprietà » 546
Idrato di cloralio » »
Alcoolato di cloralio » 547
Metacloralio o cloralio insolubile » 548
Paracloralide » »
Cloralio (*farm.*) » »
Sciroppo d'idrato di cloralio » 549
Soluzione ipnotica » »
Pozione sedativa » 550
Perle o cassagne di cloralio » »
Cloralio (idrato di) (*chim. tox.*) » »

Clorato mesitico (*chim. gen.*) . . . . . *pag.* 550
Acido ptelico . . . . . » »
Clorato propionico (*chim. gen.*) . . . . . » »
Idro o di clorato propionico . . . . . » »
Cloralide (*chim. gen.*) . . . . . » »
Clorastrolite (*chim. min.*) . — **Bombicci** . . . » »
Clorati (*chim. gen.*) . . . . . » 551
Proprietà generali dei clorati . . . . . » »
Analisi dei clorati . . . . . » »
Clorati (per- (*chim. gen.*) . . . . . » 552
Preparazione e proprietà . . . . . » »
Analisi . . . . . » »
Clorato (fabbricazione ed usi del (*chim. min.*) . . . . . » »
Fabbricazione del clorato di potassa . . . . . » »
Processo di Homer . . . . . » »
Processo col cloruro di calce . . . . . » 553
Processo usuale . . . . . » »
Processo inglese ed apparecchio relativo . . . . . » »
Altro processo inglese . . . . . » 554
Modo di ottenere in bei cristalli il clorato di potassa . . . . . » 555
Usi del clorato di potassa . . . . . » »
Analisi del clorato di potassa commerciale . . . . . » »
Fabbricazione del clorato di barita . . . . . » »
Clorati (*farm.*) . . . . . » 556
Esperienze per conoscere se il clorato di potassa è puro . . . . . » »
Clorato di soda . . . . . » »
Formole di alcuni medicamenti col clorato di potassa . . . . . » »
Cloruro acido. V. *Cloro (composti ossigenati del.*
Cloruro (per-) acido. Vedi *Cloro (composti ossigenati del)*
Cloridric acido (*chim. gen.*). Vedi *Cloro (combinazione del) coi metalloidi*
Cloridrico acido (*farm.*) . . . . . » 557
Preparazioni medicinali dell'acido cloridrico . . . . . » »
Cloridrico acido (fabbricazione del (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Fabbricazione dell'acido cloridrico nelle storte di vetro . . . . . » »
Fabbricazione dell'acido cloridrico nei cilindri . . . . . » 558
Costruzione dei cilindri . . . . . » 561
Fabbricazione dell'acido cloridrico col mezzo dei forni . . . . . » »
Modificazioni fatte al detto processo . . . . . » 563
Paragone dei due sistemi, quello dei cilindri e quello dei forni . . . . . » »
Apparecchi condensatori . . . . . » »
Dannegiane ad afflusso continuo . . . . . » »
Truoghi a gradinata . . . . . » 564
Casi nei quali l'acido cloridrico sia prodotto in quantità troppo considerevole per condensarlo in maniera . . . . . » »
Acido cloridrico fatto assorbire da pietre calcari . . . . . » »
Acido cloridrico condensato entro colonna di coke con pioggia continua di acqua . . . . . » »
Vapori cloridrici usati per decomporre il carbonato di barita . . . . . » »
Acido cloridrico per estrarre dal gesso l'acido solforico . . . . . » 565
Acido cloridrico per decomporre il gesso ed estrarne ossigeno . . . . . » »
Metodi usati in Inghilterra per condensare le ultime porzioni di acido cloridrico . . . . . » »
Maniera usata a Dieuze per condensare l'acido cloridrico nella fabbricazione entro i forni . . . . . » 566
I processi diversi per la fabbricazione dell'acido cloridrico, non per anco di sicura applicazione industriale . . . . . » »
Processo per calcinazione del solfato di magnesia col sale comune . . . . . *pag.* 566
Processo colle ponti, il sale comune, il vapor d'acqua e l'aria . . . . . » 567
Processo col cloruro di magnesio e il vapore d'acqua . . . . . » »
Processo coll'acido solforoso, l'acqua ed il cloro . . . . . » »
Cloridrine (*chim. gen.*) . . . . . » »
Loro costituzione chimica . . . . . » 568
Loro confronto con varii composti inorganici » »
Clorite (*chim. min.*) . . . . . » 571
Cloro (*chim. gen.*) . . . . . » »
Preparazione e proprietà . . . . . » »
Cloro (ipo- (*chim. gen.*) . . . . . » »
Preparazione e proprietà . . . . . » »
Cloritogneiss (*chim. min.*) . — **Baretti** . . . » 572
Cloritoide (*chim. min.*) . — **Bombicci** . . . » »
Cloritomicascisto (*chim. min.*) — **Baretti** . . . » »
Cloro oscisto (*chim. min.*) — **Id.** . . . » »
Cloro (*chim. gen.*) . . . . . » 573
Preparazione . . . . . » »
Proprietà . . . . . » 574
Idrato di cloro . . . . . » 575
Cloro liquido . . . . . » 576
Reazioni del cloro co' corpi composti . . . . . » »
Peso atomico del cloro . . . . . » 577
Reazione per isvelare il cloro . . . . . » 578
Cloro (combinazione coi metalloidi del) (*chim. g.*) » »
Acido cloridrico . . . . . » »
Acido cloridrico gassoso . . . . . » 579
Acido cloridrico liquido . . . . . » »
Solubilità dell'acido cloridrico nell'acqua . . . » 580
Tavola di Ure, dalla quale si conosce quanto di acido cloridrico gassoso è sciolto in un dato acido cloridrico liquido, desumendolo dai gradi dell'areometro di Baumé . . . . . » »
Tavola di Davy per lo stesso scopo, desunta dai gradi dell'areometro centesimale . . . . . » 581
Azione dell'acido cloridrico sui metalli, ossidi metallici ed altri composti . . . . . » »
Bicloruro d'idrogeno . . . . . » 582
Azione dell'acido cloridrico sulle sostanze organiche . . . . . » »
Acido cloridrico commerciale e sue impurità » »
Purificazione del medesimo . . . . . » 583
Cloro (composti ossigenati del) (*chim. gen.*) . . . » »
Metodo di analisi generale per i composti suddetti . . . . . » 584
Anidride ipocloro sa . . . . . » »
Analisi della medesima . . . . . » 585
Acido ipocloroso . . . . . » »
Anidride cloro sa . . . . . » 586
Acido cloroso . . . . . » 587
Analisi del medesimo . . . . . » »
Acido ipoclorico . . . . . » »
Euchlorina . . . . . » 588
Acido clorico . . . . . » »
Modo di riconoscere tracce d'acido clorico » »
Sua analisi . . . . . » »
Acido perclorico . . . . . » »
Analisi del medesimo . . . . . » 589
Cloro ed ipocloriti (fabbricazione industriale del) (*chim. tecn.*) . . . . . » »
Fabbricazione del cloro nelle fabbriche inglesi . . . . . » 590
Fabbrica più comune del cloro in Francia » »
Altra maniera di fabbricare il cloro . . . . . » 591
Altro apparecchio usato in certe fabbriche inglesi . . . . . » 592

Altro apparecchio usato pure in alcuni luoghi d'Inghilterra e di Germania . . pag. 593
Apparecchio a triplice cassa . . » 594
Apparecchio di Lee . . . »
Forma speciale di recipiente per lo sviluppo del cloro, preferito in certi luoghi di Germania » 595
Seconda forma speciale, per lo stesso scopo, che si riscontra in Germania »
Terza forma per lo stesso scopo »
Apparecchio di Pattinson . . » 596
Fabbricazione del cloro col mezzo dell'acido cloridrico gazoso sul perossido di manganese . » 597
Produzione del cloro dall'acido cloridrico con altri gas . »
Fabbricazione del cloro dai cloruri metallici »
Fabbricazione del cloro col mezzo dei cromati e dell'acido cloridrico . . »
Processo di Dunop, in cui si usa l'acido cloridrico e l'acido nitrico . . » 598
Cloro preparato col perossido di manganese, l'acido cloridrico e l'acido nitrico . » 599
Cloro preparato dal bicloruro di rame »
Modificazione apportata da Deacon a questo processo » 600
Processo di preparazione del cloro col mezzo del solfato di ferro e del sale marino »
Processo per ottenere il cloro dal manganito di calce . . » 601
Modo di estinguere e preparare la calce per la fabbricazione dell'ipoclorito » 602
Avvertenze in proposito, date da Warrentrapp e Schrider »
Fabbricazione del cloruro di calce per via secca »
Diverse maniere della camera d'assorbimento e regole per condurre l'operazione » 603
Apparecchio condensatore di certe fabbriche inglesi . » 604
Altra disposizione di camera condensatrice » 605
Composizione del cloruro di calce solido, e modo con cui reagisce in diverse circostanze »
Quantità di materiali nella fabbricazione del cloruro di calce, e spese occorrenti » 606
Fabbricazione del cloruro di calce liquido »
Processo a tinozze . . . . » 607
Processo colle storte . . . »
Processo a barile girante » 608
Processo a tre barili »
Processo colle damigiane . . »
Altri cloruri decoloranti . » 609
Cloruro di soda o liquido di Labarraque »
Cloruro di potassa od acqua di Javel »
Cloruro di magnesia o ipoclorito di magnesia »
Ipoclorito di allumina . . »
Ipoclorito di zinco . » 610
Modi diversi di utilizzare i residui derivanti dalla reazione per cui è prodotto il cloro nelle fabbriche dei cloruri decoloranti »
Cloruro di manganese per la purificazione del gas luminante »
Cloruro di manganese per la preparazione del cloruro di bario . »
Cloruro di manganese decomposto colla calce »
Maniera di svolgere il manganese dai prodotti della preparazione del cloro »
Processo di decomposizione del cloruro di manganese col mezzo del calore . »
Processo per precipitazione dell'ossido ed esposizione all'aria ed al calore pag. 611
Processo per via di calcinazione del carbonato di manganese . . . »
Processo per via di ossidazione cogli agenti chimici . »
Cloro ed ipocloriti (*form.*) » 612
Uso del cloro nelle asfissie »
Preparazi magistrali di cloro . . . »
Preparazione del cloro liquido . » 613
Preparazione estemporanea del cloro . »
Cloruro di calce per uso farmaceutico . »
Cloruro di calce liquido . » 614
Ipoclorito di soda . . . »
Clorofenole (*chim. gen.*) . » 615
Clorofilla (*chim. gen.*) . »
Preparazione secondo il metodo di Verdeil »
Ricerche di Fremy sulla clorofilla . . »
Xantina o Ilioxantina »
Cianina o Ilocianina . . . » 616
Xanteina o Ilioxanteina »
Altre ricerche sulla clorofilla »
Modo di prepararla indicato da Pfaunder »
Osservazioni di Sachs sulla clorofilla . » 617
Materia verde dei legni putrefatti »
Clorofilla (applic. industriali della) (*chim. tecn.*) »
Esperimenti per applicarla nella tintura e stampa della tela . . . . »
Cloroluta (*liquor*) . . . »
Verde per gli assenzii . »
Sugo di piante fresche per colorire certe vivande »
Clorofillite (*chim. min.* — **Bombicci**) . »
Clorofiro (*chim. min.* — **Id.**) . . »
Cloroformio (*chim. gen.*) . »
Preparazione . . . . . » 618
Proprietà . . »
Stabilità degli alcaloidi nel cloroformio » 619
Cloroformio (alterazioni e falsificazioni del) (*chim. anal.*) . . » 620
Maniere principali per riconoscerne la purezza . . . »
Metodo di Soubeiran e di altri per l'assaggio del cloroformio . »
Cloroformio (fabbricazione industriale del) (*chim. tecn.*) . »
Processo di Soubeiran » 621
Processo nelle grandi fabbriche » 622
Processo di Kessler . . »
Rettificazione del cloroformio grezzo » 623
Cloroformio (*chim. tocic.*) . . » 624
Dosi nelle quali può riuscire venefico »
Proporzione onde si trova negli umori e nei visceri animali nei casi d'amministrazione »
Modo col quale si scopre il cloroformio nel sangue, nel fegato e nella massa cerebrale »
Clorogenico acido (*chim. gen.* Vedi *Caffetannico acido*
Clorogenina (*chim. gen.*) » 625
Clorogenina (*chim. gen.*) . »
Clorometilase (*chim. gen.*) . . » 626
Clorometria (*chim. anal.*) »
Processo di Gay-Lussac . »
Modo di preparare la soluzione normale di cloro »
Soluzione normale arsenicosa . » 627
Preparazione del solfato d'endaco » 628
Strumenti che occorrono per l'esecuzione del processo . »
Pratiche occorrenti per la buona riuscita dell'operazione clorometrica . »

Tavola di Gay-Lussac per la corrispondenza tra la quantità del cloruro decolorante adoperata per un volume costante di liquido arsenioso e il titolo di esso cloruro rappresentante la proporzione contenuta di cloro attivo pag 630
Appunti sull'esattezza del processo clorometrico di Gay-Lussac » 631
Processo clorometrico di Penot, modificato da Mohr » »
Soluzione arseniosa che si usa in questo processo » »
Soluzione d'iodio » 632
Soluzione d'amido » »
Pratiche per l'esecuzione del processo » 633
Modificazione fatta da Raynaut al processo clorometrico di Gay-Lussac » »
Processo clorometrico di Otto » »
Processo clorometrico di Fordos e Gelis ed applicazione fattane da Wagner » 634
Processo clorometrico di Lovett » 635
Processo clorometrico di Bunsen » »
Processo clorometrico di Ewert e Stewert » »
Processo clorometrico di Wicke e Nöllner » »
Cloronicrico acido (*chim. gen.*) » »
Cloronicammide » »
Cloronicina » »
Cloromicina » »
Cloropale (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Unghwarite » »
Nontronite » »
Pragnite » »
Grunerite » »
Cloropicrina (*chim. gen.*) » 636
Bromopicrina » »
Cloroxinone (*chim. gen.*) » »
Cloruri (*chim. gen.*) » 637
Cloruri metallici » »
» dei metalli monatomici » »
» dei metalli diatomici » »
» dei metalli triatomici » »
» dei metalli tetratomici » »
» dei metalli pentatomici » 638
» dei metalli esatomici » »
Cloroxali » »
Modo di preparazione dei cloruri metallici » »
Gas cloro e metalli » »
Cloro ed ossidi metallici » »
Acido cloridrico e metalli » »
Cloruri metallici e metalli » »
Solfuri metallici col cloro e coll'acido cloridrico » »
Acido cloridrico ed ossidi o carbonati metallici » 639
Decomposizioni dei cloruri metallici » »
Azione del calore sui cloruri metallici » »
» della luce » »
» dell'idrogeno » »
» del carbone » »
» del solfo » »
» delle anidridi boriche, silicica e solforica » »
» degli acidi solforico, fosforico, borico ed arsenioso » »
Modo con cui si comportano i cloruri metallici con altri reagenti » »
Cloruri scoloranti (*chim. gen.*) » 640
Prime interpretazioni sulla costituzione chimica dei cloruri decoloranti » »
Osservazioni di Balard » »
Indagini posteriori di Kolb, Riche e Scheurer-Kestner pag »
Cloruro di sodio (rocce a base di) (*chim. min.*) — **Baretti** » 641
Cloralite (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Coagulazione, coagulo (*chim. gen.*) » »
Coaltar (*farm.*) » 642
Unguento di coaltar » »
Coaltar saponinato » »
Coaltar saponizzato » »
Coaltar solforato » »
Polvere disinfettante di coaltar » »
Cobaltammine (*chim. gen.*) » »
Sali di cobalto ammoniacali » 643
Cloruro cobaltoso ammoniacato » »
Nitrato cobaltoso ammoniacato » »
Solfato di cobalto ammoniacato » »
Sali di cobaltammine » »
Sali tetrammoniati ed esammoniati » »
Solfito di cobalto tetrammoniato » »
Solfito di cobalto esammoniato » 644
Sali ottammoniati o sali di fuscocobaltiaca » »
Cloruro di cobalto ottammoniato o cloridrato di fuscocobaltiaca » »
Solfato di cobalto ottammoniato, solfato di fuscocobaltiaca » »
Nitrato di cobalto ottammoniato o nitrato fuscocobaltiaco granoso » »
Nitrato di fuscocobaltiaca » »
Cloridrato di fuscocobaltiaca granoso » »
Sali decammoniati e sali di fuscocobaltiaca e di purpureocobaltiaca » »
Cloruro di cobalto decammoniacale e cloruro roseocobaltiaco » 645
Cianuri roseocobaltici » »
Ossalato roseocobaltico » »
Nitrato roseocobaltico » »
Solfato roseocobaltico » »
Solfito roseocobaltico » 646
Ossido roseocobaltico » »
Sali purpureocobaltici » »
Cloruro purpureo-cobaltico » »
Nitrato purpureo-cobaltico » »
Solfato acido purpureo-cobaltico » 647
Cromato purpureo-cobaltico » »
Cromato basico cobaltico » »
Pirofosfato purpureo-cobaltico » »
Ossido purpureo-cobaltico » »
Ossalo-solfato roseo-cobaltico » »
Sali dinitrodecammoniacati, o xanto-cobaltici » »
Nitrato xanto-cobaltico » 648
Solfato xanto-cobaltico » »
Cloruro xanto-cobaltico » »
Cloropalladato xanto-cobaltico » »
Cloroaurato xanto-cobaltico » »
Ossalato xanto-cobaltico » »
Ferrocianuro xanto-cobaltico » »
Sali di cobalto tetranitrodecammoniato o flavo-cobaltici » »
Cloruro flavo-cobaltico » »
Solfato e nitrato flavo-cobaltici » 649
Sali dodecammoniacati o sali luteo-cobaltici di Fremy » »
Cloruro luteo-cobaltico » »
Cloropalladato luteo-cobaltico » 650
Cloroaurato luteo-cobaltico » »
Bromuro e ioduro luteo-cobaltici » »
Cobalticianuro luteo-cobaltico » »
Ferricianuro luteo-cobaltico » »

Ossido luteo-cobaltico . . . . pag. 650
Nitrato luteo-cobaltico . » »
Solfato luteo-cobaltico . » »
Carbonati luteo-cobaltici . » »
Pirofosfato luteo-cobaltico . . » »
Cromato luteo-cobaltico . » 651
Ossalato luteo-cobaltico » »
Sali ossicobaltici pentammoniati, o sali di ossicobaltiamaca d'Fremy » »
Cloruro ossicobaltico pentammoniato » »
Solfato ossicobaltico pentammoniato » »
Nitrato ossicobaltico pentammoniato » »
Cobaltammoni . . . . . » »
Cobaltina (*chim. min.*) . . . » »
Cobalto (*chim. gen.*) . . . . » 652
Preparazione del cobalto metallico . » »
Proprietà del cobalto » »
Peso atomico del cobalto . . » 653
Cobalto (estrazione del) (*chim. metall.*) » »
Metodo di estrazione di Laugier » »
Processo di Berthier . . » 654
Processo di Liebig » »
Processo di Wöhler » »
Processo di Wright per estrarre il cobalto dai residui dei minerali di rame . » 655
Separazione del cobalto dal niccolo, secondo il metodo di Laugier » »
Separazione del cobalto dal niccolo, secondo il metodo di Berthier e di Enrico Rose » »
Separazione del cobalto dal niccolo, secondo il processo di Liebig . » 656
Separazione del cobalto dal niccolo, conforme al processo di Phillips » »
Separazione del cobalto dal niccolo, conforme al processo di Lewis Thompson » »
Processo per la separazione del cobalto dal niccolo di Fischer » »
Processo per la separazione del cobalto dal niccolo di Flech » »
Separazione del cobalto dal niccolo, conforme al processo di Terreil » 657
Separazione del cobalto secondo un nuovo metodo di Winkler » »
Cobalto (determinazione qualitativa e quantitativa del) (*chim. anal.*) . » »
Reazioni per via secca dei sali di cobalto » »
Caratteri speciali dei sali di protossido » 658
Reazioni dei sali di protossido in soluzione » »
Caratteri dei sali di sesquiossido di cobalto » 659
Reazioni dei sali di sesquiossido in soluzione » »
Ricerca del cobalto nei minerali o nei composti che lo contengono . » »
Determinazione quantitativa del cobalto » 660
Separazione del cobalto dagli altri metalli » »
Separazione del cobalto dal ferro » 661
Separazione del cobalto dal manganese » »
Separazione del cobalto dall'uranio » 662
Separazione del cobalto dallo zinco » »
Separazione del cobalto dal cromo » 663
Separazione del cobalto dall'arsenico » »
Separazione del cobalto dall'antimonio » »
Separazione del cobalto dalla magnesia » »
Separazione del cobalto dalla calce » »
Separazione del cobalto dalla barite e dalla stronziana » »
Separazione dell'ossido di cobalto dall'argento, dal piombo, dal rame, dallo stagno e dall'arsenico » »
Determinazione del cobalto nei cobaltiamaci » »
Determinazione volumetrica del cobalto . » 664
Metodo generale per la determinazione del cobalto da tutti i metalli del gruppo a cui appartiene . pag. 664
Cobalto (combinazioni coi metalloidi) (*chim. gen.*) » »
Protocloruro di cobalto . » »
Protocloruro di cobalto e ammoniaca » 665
Sesquicloruro di cobalto » »
Bromuro di cobalto » »
Bromuro di cobalto ed ammoniaca » »
Ioduro di cobalto . » »
Ioduro di cobalto ed ammoniaca » »
Fluoruro di cobalto » 666
Fluoruro di cobalto ed altri fluoruri » »
Fluosilicato di cobalto » »
Sottosolfuro di cobalto . » »
Protosolfuro di cobalto . » »
Sesquisolfuro di cobalto . » »
Solfuro intermedio . . » »
Bisolfuro di cobalto » »
Ossisolfuro di cobalto » 667
Seleniuro di cobalto » »
Azoturo di cobalto . » »
Arseniuri e solfoarseniuri di cobalto » »
Fosfuri di cobalto . . » »
Carburo di cobalto . » »
Cobalto (ossidi del) (*chim. gen.*) » »
Protossido di cobalto . » »
Idrato cobaltoso » 668
Sesquiossido di cobalto . » »
Ossidi intermedi del cobalto » 669
Sali di ossido intermedio Co^3O^4 . » »
Acido cobaltico . . » 670
Cobalto (sali di) (*chim. gen.*) . » »
Sali di protossido di cobalto » »
Solfato di protossido di cobalto, o solfato di cobalto . » 671
Sottosolfato di cobalto . » »
Solfato di cobalto ammoniacale » »
Solfato cobaltico-ammonico . . » »
Solfato di magnesia cobaltico » »
Doppio solfato ferro-potassico e cobalto-potassico » »
Doppio solfato magnesico-potassico e cobalto-potassico » 672
Doppio solfato manganoso-potassico e cobaltoso-potassico » »
Doppio solfato niccoloso-potassico e cobaltoso-potassico . » »
Doppio solfato zincico-potassico e cobaltoso-potassico . » »
Iposolfato o ditionato di cobalto » »
Solfito di cobalto » »
Solfito cobaltoso-potassico . . » »
Solfito cobaltoso e sodico » »
Iposolfito di cobalto . . » »
Seleniato di cobalto . . . . » »
Selenite di cobalto . . » »
Nitrato di cobalto » »
Sottonitrato di cobalto » 673
Nitrato di cobalto e di ammoniaca » »
Nitrito di cobalto . » »
Nitrito cobaltoso-potassico . . » »
Nitrito di cobalto e di ammoniaca » 674
Nitrito di potassa, calce e protossido di cobalto . » »
Carbonato di cobalto » »
Bicarbonato di cobalto » »
Carbonati doppi di cobalto e di potassa » 675
Carbonati doppi di cobalto e di soda » »
Carbonati doppi di cobalto e di ammoniaca » »

Fosfato neutro di cobalto . 675
Fosfato bicobaltico » »
Pirofosfato di cobalto . » 676
Metafosfato di cobalto » »
Esametafosfato di cobalto » »
Fosfato di cobalto e di ammoniaca » »
Fosfato di cobalto e di soda » »
Fosfito ed ipofosfito di cobalto » »
Arseniato di cobalto. Vedi vol. II, p. 25
Arseniato di cobalto. Ved. vol. II, p. 5
Clorato di cobalto » »
Bromato di cobalto » »
Iodato di cobalto » »
Borato di cobalto. Vedi vol. III, p. 39
Silicato di cobalto . » 677
Allumina di cobalto » »
Acetato di protossido di cobalto . » »
Sali di sesquiossido di cobalto . » »
Solfito di potassa e sesquiossido di cobalto » »
Sottoiposolfato di sesquiossido di cobalto » »
Sottofosfato di sesquiossido di cobalto » »
Sottoarseniato » »
Acetato di sesquiossido di cobalto » »
Cobalto (solfato) di (chim. gen.) . » »
Solfocarbonato di cobalto » »
Sottosolfocellurito di cobalto . » »
Solfoarseniato di cobalto . » »
Solfoarsenito di cobalto . » »
Solfomolibdato di cobalto » »
Solfotungstato di cobalto » 678
Cobalto (leghe del) (chim. gen.) » »
Cobalto (prodotti industriali del) (chim. tecn.) » »
Azzurro di Thenard, azzurro di cobalto » »
Verde di Rinnman » 679
Verde di zinco » 680
Viola di cobalto » »
Giallo di cobalto » »
Ossido di cobalto per decorazione della porcellana e di altre paste ceramiche » »
Inchiostri simpatici a base di cobalto » 681
Coca (cera della) (chim. gen.) » »
Coca (farm.) » »
Azione sull'organismo della coca » »
Polvere di coca » 682
Sciroppo di coca » »
Elisire di coca » 683
Elisire di coca concentrato » »
Cocaina (chim. gen.) — Giraschi » »
Sali di cocaina » »
Cocatannico acido (chim. gen.) » »
Coccina (chim. gen.) » 684
Coccinico acido (chim. gen.) » »
Coccinico acido del legno di cocco » »
Coccinoglia (chim. gen.) » »
Qualità diverse di coccinoglia » »
Reazioni della decozione acquosa di coccinoglia » 685
Analisi della coccinoglia » »
Tirosina della coccinoglia » »
Principio incoloro della coccinoglia » 686
Coccinoglia (zucchero di o zucchero di carmino) (chim. gen.) » »
Coccinoglia (assaggio della) (chim. anal.) » »
Metodo di Robiquet » »
Metodo di Auchon » »
Metodo di Lefebvre » »
Metodo di Pedroni » 687
Metodo di Penny » »
Metodo di Pollak » »
Assaggio per via di tintura » »
Coccinoglia colore della, per reattivo (chim. anal.) pag. 687
Coccinoglia (falsificazione della) (chim. anal.) » »
Coccinoglia ammoniacale (chim. tecn.) » 688
Coccinina (chim. gen.) » »
Coccinonico acido (chim. gen.) » 689
Cocco (chim. gen.) » »
Cocco (chim. tecn.). — Wallino » »
Arak » 690
Burro di cocco » »
Panello o sansa di cocco ed usi per alimento del bestiame » 691
Cocco (gomma di) (chim. gen.) » »
Cocco (sapone di) (chim. tecn.) » »
Coccodea viridis (chim. gen.) » 692
Coccogenico o coccognico acido (chim. gen.) » »
Coccola di Levante. Vedi APPENDICE.
Cochlearia (chim. gen.) » »
Cochlearia officinalis » »
Cochlearia anglica » »
Cochlearia (essenza di) (chim. gen.) » »
Cochlearia (farm.) — Wallino » 693
Cochlearia officinale » »
Cochlearia armoracea o rafano rusticano » »
Spirito ed acqua stillata di cochlearia » 694
Sciroppo di rafano » »
Cochlearina (chim. gen.) » »
Cocomero selvatico (farm. e chim.) » »
Estratto di cocomero selvatico od elaterio » »
Elatina » »
Cocomero (chim. agron.). — Selmi Ant. » 695
Cocomero (prof.) » »
Latte di cocomero » »
Cold-cream di cocomero » »
Codeina (chim. gen.). — Amato » »
In che si distingua dalla morfina » 696
Codeina amorfa » »
Sali di codeina » »
Cloridrato » 697
Iodidrato » »
Cianidrato » »
Nitrato » »
Iodato » »
Perclorato » »
Triioduro » »
Pentaiodoro » »
Solfoarseniato » »
Solfocianato » »
Cloromercurato » »
Cloropalladiato » »
Cloroplatinato » »
Solfato » 698
Iposolfito » »
Cromato » »
Carbonato » »
Ossalato » »
Tartarato » »
Fosfato » »
Ferrocianuro » »
Ferricianuro » »
Clorocodeina » »
Cloridrato, cloroplatinato e solfato di clorocodeina » »
Bromocodeina » »
Cloridrato bromidrato e cloroplatinato di bromocodeina » »
Tribromocodeina » »
Sesquibromidrato e cloroplatinato di tribromocodeina » 699
Biiodocodeina » »

Cloridrato e cloroplatinato di biodocodeina p. 699
Nitrocodeina » »
Cloridrato, cloroplatinato e solfato di nitrocodeina » »
Ossalato della stessa » »
Ioduro di etil codeina » »
Picrato di codeina » »
Iodocodeina » 700
Cloracodeina » »
Cloridrato e cloroplatinato di cloracodeina » »
Bromocodeina » »
Deossicodeina » »
Bromotetracodeina » »
Coesione (*chim. gen.*) — **Bertini** » »
Molecole e coesione » 701
Opinioni vecchie e moderne sulla coesione » »
Coesione secondo I. Saint-Claire Deville » »
Legge di Hirn » 702
Conclusioni di Mouiier » »
Coke (fabbricazione del) (*ch. tecn.*) — **Parone** » 703
Considerazioni generali sulla fabbricazione del coke » »
Tavola comparativa sul valore prodotto di diversi coke » 705
Considerazioni sulle qualità migliori del coke di provenienza diversa » »
Procedimento di fabbricazione del coke dello carbonaie » 706
Procedimento usato in Inghilterra nello Staffordshire » »
Procedimento seguito nel paese di Galles » 707
Procedimento più comune in Francia » »
Fabbricazione del coke in forni aperti, rettangolari » »
Forni a cupola in certi luoghi d'Inghilterra » 708
Fabbricazione del coke nei forni associati » »
Forni associati, nella loro forma più semplice » »
Condizioni che si debbono conseguire nei forni da coke » 709
Forno di Saarbrücki » 710
Forno a lavoro continuo e regolare » »
Forni usati a Seraing nel Belgio per utilizzare i gas » 711
Forno inventato da frate P. Appolt » »
Depurazione meccanica del carbone » 712
Dissolforazione del coke » 714
Metodo di dissolforazione proposto da Calvert » »
Composizione del coke » »
Proprietà del coke » »
Colatura (*farm.*) » »
Colchicina (*chim. gen.*) » »
Colchicina (*ch. gen.*) » 716
Colchico (*chim. gen.*) » 718
Colchico (*farm.*) » »
Vino di colchico » 719
Tintura di colchico » »
Saccarato di colchico » »
Colchico (*chim. tosc.*) » »
Colcotar (*chim. tecn.*) » »
Cold-cream (*farm.*) » 720
Cold-cream (*prof.*) » »
Cold-cream alla rosa » »
Colesterene (*chim. gen.*) — **Ugo Schiff** » »
α colesterene » »
β colesterene » »
γ colesterene » 721
δ colesterene » »
ε colesterene » »
Colesterico acido (*chim. gen.*) — **Id.** » »
Colesterati neutri » »
Colesterato calcico pag. 721
Colesterato argentico » »
Colesterilina (*chim. gen.*). Vedi *Colesterene*
Colesterina o colestearina (*ch. gen.*) — **U. Schiff** 722
Colesterina clorosostituita » 723
Colesterina bromosostituita » »
Bromuro di colesterina » »
Cloruro di colesterile » »
Butirrato di colesterile » »
Acetato di colesterile » »
Benzoato di colesterile » 724
Stearato di colesterile » »
Colesteranato di soda » »
Reazioni della colesterina » »
Colesterone (*chim. gen.*). Vedi *Colesterene*.
Colico acido ed altri acidi biliari (*chim. gen.*). — **Bertini** » 725
Acido glicocolico » »
Glicolati » 726
Glicolato di potassio » »
» di sodio » »
» d'ammonio » 727
» d'argento » »
» di bario » »
» di calcio » »
» di magnesio » »
» di stronzio » »
» di ferro » »
» di piombo » »
Acido colonico » »
Colonati alcalini » »
Acido taurocolico » »
Taurocolati » 728
Taurocolato di potassio » »
» di sodio » »
» di bario » »
» di rame » »
Acido colalico » »
Colalati » 729
Colalato di potassio » »
» di sodio » »
» d'ammonio » »
» d'argento » »
» di bario » »
» di calcio » »
» di rame » »
» di manganese » »
» di piombo » »
» di mercurio » »
Eteri colalici » »
Colalato di metile » »
» di etile » »
Colalati glicerici » 730
Acido colotdico » »
Dishiana » »
Analisi della bile » »
Acido ioglicolico » 731
Ioglicolati » »
Ioglicolato di potassio » »
» di sodio » 732
» d'ammonio » »
» d'argento » »
» di bario » »
» di calcio » »
» di piombo » »
Acido ioculalico » »
Iodisfaina » »
Acido tauroioglicolico o acido ioculeico » »
Prodotti di ossidazione dell'acido glicocolico e dell'acido ioglicocolico » »

Acido nitrocolico . . pag. 732
Colacrolo . » 733
Acido coloidanico » »
Acido chenotaurocolico o chenocolico » 734
Chenotaurocolato di sodio . . » »
Acido chenocolalico . » »
Acido parachenotaurocolalico . » »
Acido biliare del guano . . » »
Colina (*chim. gen.*) . . » »
Colagenee sostanze (*ch. fisiol.*) **M. Schiff** » »
Glutina » »
Condrina » 735
Colle animali (*chim. tecn.*). — **Perone** » »
Colla forte . » 736
Colla di materie membranose e di tendini » »
Materie prime usate dai fabbricante di colle » »
Trattamento delle materie colligene . » 737
Primo metodo di estrazione della colla dalle materie bollite » »
Cautele da usare nell'estrazione . » 738
Colla di Colonia . » 739
Grenetina » »
Gelatina di Nelson . » »
Colla dai ritagli di cuoio . . » »
Colla forte delle ossa » »
Estrazione mediante gli acidi » »
Estrazione mediante il vapore d'acqua » 741
Apparecchio di D'Arcet » »
Delle ultime operazioni occorrenti all'approntamento della colla » 744
Taglio della colla rappresa » »
Disseccazione . » 745
Caratteri fisici delle buone colle » »
Applicazioni ed usi delle colle forti » 746
Colla di pesce o ittiocolla » »
Colla al mastello . » 747
Colle diverse (*chim. tecn.*) » »
Colla di pasta, colla di farina, colla di amido » »
Colla cinese » 748
Colla di fecola, colla per tessitori » »
Colla resa aggiunativa col mezzo degli acidi » »
Colla di farina resa agglutinativa cogli alcali » »
Colla di fecola albuminata » 749
Colla di farina dei semi di falari » »
Colle di gomma . » »
Colla di amido e di gomma » »
Colle diverse a base di colla animale » »
Colla da botta . . » »
Colla animale liquida ed imputrescibile » 750
Colla liquida di Russia . » »
Colla liquida chiara . . » »
Colla liquida bruna » »
Colla bianca di Russia » »
Altre ricette » »
Colla acetica » »
Colla forte scolorita » 451
Colle contenenti glicerina » »
Colla glicerinata di amido » »
Colle miste di gelatina e di altre sostanze agglutinanti . » »
Colla mista di amido e gelatina » »
Colle miste di gelatina, olii e materie resinose » »
Colle a base di glutine, di allume, di formaggio o caseo » 752
Colla di glutine per fermentazione » »
Colle di albumina . » »
Colla di formaggio » 753
Colla impermeabile di gomma elastica » »
Vischio transmicido » »
Colla di gutta percha . . pag. 753
Colla esplosibile . . . . . » 754
Colla di cetacea » »
Colle (determinazione della qualità delle) (*chim. anal.*) . . . . » »
Metodo di Schattermann . » »
Metodo di Grueger . . . . » »
Processo di Ristier-Bonnet . . . . » 755
Processo di Weidenbusch . » »
Colletina (*chim. gen.*) . . . » 757
Collica o collinica anidride (*chim. gen.*) . . » »
Collico o collinico acido (*chim. gen.*) . » »
Collinati . » 758
Collinato di ammoniaca . . . » »
» di bario . . . » »
» ferrico . . » »
» d'argento . » »
Acido isomero dell'acido collico . » »
Collidina (*chim. gen.*) . . . » »
Sali di collidina . . » »
Cloromercurato . . . » »
Cloroplatinato . . » »
Etilocollidina . . » »
Colliri antichi (*chim. anal.*) . » »
Collirio bruno . . » 759
Collirio rosso . . » »
Colliri (*farm.*). — **Nellino** » »
Colliri secchi . . » »
Colliri liquidi . . . . » »
Colliri molli . » »
Colliri gasosi o volatili . » »
Collirite (*chim. min.*). — **Bombicci** . » »
Collodio (*farm.*). **Nellino** . » 760
Modi per prepararlo . » »
Collodio elastico . . » 761
Collodio caustico . . . » »
Collodio epispastico . . » »
Collodio (*chim. fol.*) — **Conti** . » »
Collodio imperale . » »
Soluzioni di collodio per la fotografia » »
Collodio denso . . » 762
Conservazione del collodio in soluzione » »
Colloidi sostanze (*chim. gen.*). Vedi *Dialisi*
Colluttori (*farm.*) . » »
Colocinte (*chim. gen.*) Vedi *Colocintina*
Colocintina (*chim. gen.*) . . . » »
Colocinatina (*chim. gen.*) . » 763
Colofene (*chim. gen.*) — **Guareschi** . » »
Colofilene . . » »
Clorocolofene . » »
Colofonico acido (*chim. gen.*) — **Id.** . » »
Colofonia (*chim. gen.*) . . . » »
Essenza di resina . . » 764
Olio di paraffina . » »
Colofonina (*chim. gen.*). — **Guareschi** » »
Essenza vera . . » »
Idrato di colofonina . » »
Colofenone (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Colombico acido (*chim. gen.*) . » »
Colomina (*chim. gen.*) . » »
Colombina (*chim. agrar.*) — **Selmi Ant.** . » 765
Sua composizione ed importanza in agricoltura . . . . » »
Colombo radice di (*chim. gen.*) . » 766
Coloquintide (*chim. gen.*) . . » 767
Coloquintide (*farm.*) . » »
Coloquintide (*chim. tass.*) . » »
Coloranti materie (estratti per uso tintorio delle) (*chim. tecn.*) . » »
Caratteri generali delle materie coloranti » »

Opinioni del Preisser circa al modo con che sussistono nei vegetabili . pag. 767
Modo di separare le materie coloranti organiche che si trovano accompagnate » 768
Estratti acquosi » 769
Tritamento e tagliuzzamento delle materie da cui estrarre i principii coloranti per gli estratti » »
Modo di esaurire le materie dai loro principii coloranti » »
Apparecchio di Rommershausen per tale oggetto » 770
Estratti alcolici » 771
Apparecchio di Kopp per gli estratti alcolici delle sostanze coloranti » »
Estrazione delle materie coloranti per via di tintura » 773
Coloranti materie stato naturale, proprietà ed influenza su di esse dei varii reagenti (*chim. tecn.*) » »
Origine delle materie coloranti di uso tintorio » 774
Tavola delle materie tintorie più usuali di origine organica » 775
Composizione chimica e proprietà delle materie coloranti » 776
Azione del calore su di esse » »
Azione della luce » »
Azione dell'ossigeno » 778
Azione del cloro, del bromo e dell'iodio » 779
Azione dell'idrogeno e dei composti che possono fornirlo in stato nascente » »
Azione del carbone » 780
Azione dell'acqua » »
Azione dell'alcole e di altri liquidi » 781
Azione degli ossidi metallici » »
Azione degli acidi » 782
Azione dei sali » »
Azione dei solventi organici » 783
Coloranti materie maniera di separarle per via di capillarità (*chim. tecn.*) » »
Coloranti materie della bile (*chim. gen.*) — **Bertini** » 784
Bilirubina » »
Bilirubinati » »
Bilirubinato di sodio » »
Conversione della bilirubina in biliverdina » »
Bilirubinati alcalini » 785
Bilirubinato di argento neutro » »
Bilirubinato di argento basico » »
Bilirubinato di calcio » »
Bilirubinato di bario » »
Bilirubinato di zinco » »
Sesquibilirubinato di zinco » »
Bilirubinato basico di piombo » »
Biliverdina o colocioriua » »
Conversione della biliverdina in bilirubina » »
Bilipurpurina » 786
Bilifaina » »
Biliprasina » »
Bilifucsina » »
Biliumina » »
Spettri di assorbimento delle materie coloranti biliari » »
Colorazione dei metalli per applicazione di liquidi (*chim. tecn.*) » 787
Coloramento in giallo ed in verde pallido dell'ottone, ed in grigio azzurrognolo del rame » »
Coloramento in nero del ferro e dell'acciaio » »
Colori di pitture antiche (*chim. anal.*) » 788
Bianco . . . pag. 788
Azzurri » »
Rosso vivo » »
Bruni e gialli » »
Verde » »
Roseo » »
Viola » »
Colori (classificazione dei) (*chim. e fis. tecn.*) — **Armandon** » 789
Quali siano i colori da scegliere a tipi » »
Generalità sui colori dello spettro solare » 790
Come si paragona un dato colore a taluno dello spettro » 791
Metodi per conoscere i colori predominanti nei diversi corpi » »
Come si classificano i colori col circolo cromatico » 793
Linguaggio usato in tale classificazione » »
Costruzione cromatico-emisferica del Chevreul » 794
Costruzione delle scale o gamme cromatiche sulla lana » 795
Gamme di colori incipiti sulla lana » 797
Circoli cromatici su porcellana » »
Circoli cromatici su carta mediante la cromocaleografia e cromolitografia » 798
Applicazione dei circoli cromatici, colla classificazione e definizione dei colori » »
Elenco alfabetico di colori di nome noto, colla loro definizione, secondo il metodo di Chevreul » 799
Colori complementari e loro miscugli (*ch. tecn.*). — **Armandon** » 804
Esempi dell'effetto prodotto dai colori complementari mescolati od avvicinati » 805
Utile che deriva al pittore ed al tintore dalla cognizione dei colori complementari e loro miscuglio » »
Procedimento per determinare i colori complementari » 806
Schiastoscopio di Brücke » »
Metodo del Lambert, tratto dalla scomposizione delle immagini riflesse » 807
Colori (contrasto dei, (*chim. tecn.*). — **Armandon** » 808
Contrasto dei toni » 810
Contrasto successivo dei toni e dei colori » 812
Conseguenze ed applicazioni dei principii del contrasto dei toni e dei colori » 814
Applicazioni degli effetti di contrasto » 815
Applicazione del principio del contrasto al vestire ed alla teletta » »
Nell'abbigliamento delle donne » »
Effetti che derivano dal contrasto dei colori delle cortine, pareti, tappezzerie, ecc » 816
Applicazione degli studi sui colori al vestiario civile e militare » 818
Colori da usare per le assise dei soldati » »
Colori più propizii per abiti da uomo » 821
Condizioni perchè gli abiti per soldati siano più durevoli e adatti » 822
Applicazione degli studi sulle armonie o contrasti dei colori alla decorazione degli edifici » 823
Marmo, pietre, stucco, cemento artificiale » 824
Mosaici » 825
Maioliche, terre invetriate » 826
Vetri dipinti » 827
Legni e loro applicazioni al rivestimento delle pareti, ai pavimenti ed ai mobili » »
Dei legni adoperati per mobili e de' loro colori » 828

Tappeti da pavimento ed arazzi . pag 831
Colori per la profumeria (chim. tecn.) » 833
Verde » »
Giallo » »
Rosso, roseo, viola, malva » »
Rosso bruno » 834
Bruno » »
Nero » »
Colori per liquoristi (liquor.) » »
Rossi » »
Gialli » »
Gialli d'oro » 835
Azzurri » »
Verdi » 836
Viola » »
Considerazioni generali » »
Colorimetria e saggio delle materie coloranti (chim. anal.) » »
Colorimetro di Houton-Labillardière » »
Analisi sommaria delle materie coloranti » 837
Colorimetro di Collardeau » 839
Colorimetro di Muller » »
Assaggio colorimetrico per via di tintura » 840
Colostro (chim. gen.) » »
Tavola sinottica indicante le proprietà fisiche e chimiche del colostro e latte di vacca avanti e dopo il parto » 841
Analisi di varii colostri » 842
Columbio (chim. gen.) Vedi Niobio
Columbite (chim. min.) — Bombicci » »
Colza (chim. agron.) — Belzani Ant. » »
Varietà di colza coltivate » 843
Analisi dei semi di colza » »
Focaccia di colza » 844
Principii minerali contenuti nella colza » 845
Coltura della colza e sua azione esaurente » 846
Colza olio di (chim. gen.) » 847
Modo di riconoscere l'olio di colza in altri oli » »
Colza (fabbricazione dell'olio di) (chim. tecn.) » »
Combinazione chimica (chim. gen.) » 848
Combustibili (chim. gen.) » 849
Combustibili e combustione (chim. tecn.). — Paternò » »
Carboni artificiali » »
Modo di fare i carboni » »
Calcinazione dei combustibili e prodotti che se ne hanno » 850
Fiamma e fumo — origine del fumo » »
Quantità di calore sviluppato dai combustibili 851
Tavole del calorico di combustione sviluppato dai legni e carboni fossili » 852
Dati occorrenti per conoscere il potere calorifico dei combustibili » 853
Tavola della quantità di piombo ridotto dai varii combustibili » 855
Combustibili agglomerati (chim. tecn.). — Paternò 856
Cementi adoperati per la loro fabbricazione a combustibili agglomerati mediante un cemento » 858
Scelta dei carboni » »
Scelta e preparazione del cemento » »
Preparazione della pasta » 859
Apparecchi di compressione per fabbricare le mattonelle di combustibili agglomerati » 860
Macchina di Felix Ducarre » »
Mulini a ruota per fabbricare il carbone di Parigi » 861
Forno di calcinazione per carboni agglomerati » »
Pregi del carbone di Parigi » 862
Mulino per le mescolanze degli ingredienti del carbone di Parigi » 863
Macchina di Marsaut . . pag 863
Macchina di Middleton . . » 864
Macchina di Revellier . » »
Apparecchi a stampo aperto — macchina di Evrard » »
Apparecchi a ruota » 865
Apparecchio del Mazelin pel carbone di Parigi » »
Produzione annua del detto carbone » »
Apparecchi destinati alla fabbricazione delle mattonelle senza cemento » 866
Costo di produzione delle mattonelle » »
Produzione e consumo dei combustibili agglomerati » 867
Produzione dei combustibili agglomerati in Italia » »
Fabbricazione presso la Società delle Strade ferrate dell'Alta Italia » »
Saggio chimico degli agglomerati » 868
Formelle di cuoio » »
Formelle di vinacce » 870
Agglomerati di torba e di lignite terrosa » »
Agglomerati di torba per via umida » »
Metodo di eliminazione dell'acqua dalla torba per filtrazione lenta » 871
Modificazione a tale metodo » »
Metodo della via secca, ossia metodo di Exter . . » »
Modellamento e compressione delle lignite terrose . » 872
Combustibili fossili (perdita che fanno esposti all'aria) (chim. tecn.) . » »
Esperienze di Grundmann » »
Esperienze di Teder » 873
Esperienze di Warrentrapp » »
Combustibili (influenza della corrente d'aria pel maggiore loro effetto) (chim. tecn.) » »
Esperienze sulle macchine delle locomotive » »
Esperienze sulle macchine fisse » 874
Combustibili liquidi (chim. tecn.) » »
Esperienze di Hankine » »
Esperienze di Wise, Field e Aydon » 875
Esperienze di Crow . » 877
Combustibili minerali per forme materia concimale (chim. tecn.) » »
Combustibili minerali (min.). — Bianchi » 878
Combustione (chim. gen.). — E. Paternò » 879
Storia del modo onde fu interpretato in varii tempi il fenomeno della combustione » »
Combustioni alterne di due gas, uno dei quali fu detto il comburente e l'altro il combustibile » 882
Esperienze di Thomsen per le combustioni alterne dell'idrogeno e dell'ossigeno » »
Esperienze di Hoffmann per la combustione della limatura di ferro » »
Esperienze di Kolbe per dimostrare l'aumento di peso del combustibile nell'ardere » »
Condizioni che influiscono nella combustione — temperatura » 883
Influenza dei corpi condensatori dei gas » »
Influenza della rarefazione » »
Influenza del miscuglio d'altri gas nelle mescolanze gassose combustibili » »
Metodo col quale calcolare la temperatura d'infiammazione dei miscugli gassosi » 885
Influenza della pressione sulla temperatura di combustione » 886
Gas combustibili che scompaiono per influenza di altri corpi in combustione » »

Anomalia osservata per l'idrogeno solforato, misto coll'ossigeno, secondo che soggiace a pressioni diverse pag. 886
Calore di combustione » 887
Influenza della costituzione chimica dei corpi sulla quantità del calore sviluppato nella combustione » »
Se dal calore di combustione si possa determinare la valenza di un corpo elementare nelle sue combinazioni » »
Il calore di combustione non si deve confondere colla temperatura di combustione » 888
Modo di calcolare la temperatura di combustione » »
Esperienze e calcoli di Bunsen a proposito » 889
Osservazioni precedenti di Davy » 890
Dissociazione dei prodotti di combustione, durante la combustione stessa » 891
Combustione lenta od eremacosia » 892
Combustione spontanea (*chim. gen.*). — **Paternò** 893
Infiammazione spontanea del fieno in fermentazione » »
Infiammazione spontanea del carbon fossile, e ricerca delle cagioni che la producono » 894
Combustioni spontanee degli animali » »
Cumenamminico acido (*ch. gen.*). — **Guareschi** » »
Cumenico acido (*chim. gen.*) — **Id.** » 895
Cumenammetana » »
Cumenati » »
Cumenato monammonico » 896
» d'argento » »
» ferrico » »
» di bario » »
» di calce » »
» di rame » »
» di piombo » »
Acido etil-cumenico » »
Etilcumenato d'ammonio » »
» d'argento » »
Acido clorocumenico » »
Acido bromocumenico » »
Cumenico (idro-) acido (*ch. gen.*) — **Guareschi** » »
Cumenico (para-) acido (*chim. gen.*). — **Id.** » 897
Cumenico (piro-) acido (*chim. gen.*). — **Id.** » »
Acido bromopirocumenico » »
Acido idropirocumenico » »
Cumolonite (*chim. min.*) — **Bombicci** » »
Cunarite (*chim. min.*). — **Id.** » »
Cuocassazione (*farm.*) » »
Concentrazione (*chim. gen.*) » 898
Concentrazione metodica (*chim. tecn.*) » »
Conchiglie fossili (*chim. gen.*) » 900
Conchiglie profumate (*prof.*) » 901
Conchinina (*chim. gen.*) » »
Cloridrato neutro » »
Iodidrato acido » 902
Nitrato » »
Solfato neutro » »
Solfato acido » »
Iposolfito » »
Fosfato acido » »
Tartarato neutro » »
Bitartarato » »
Tartarato di conchinina e di antimonio » »
Succinato » »
Ferrocianidrato » »
Conchiniona (*chim. gen.*) » »
Concia (*chim. tecn.*). — **Arnaudon** » »
Significato generale del vocabolo concia » 903
La concia è un effetto di azioni chimiche o fisiche? pag. 903
Conciantì materie (*chim. tecn.*) — **Arnaudon** » 909
Maniere diverse onde si esplica l'azione conciante » »
Classificazione delle materie conciantì » »
Materie che conciano la pelle per azione meccanica interponendosi in modo permanente fra le maglie del tessuto » 910
Grassi ed oli animali come materie conciantì » »
Materie grasse ed oleose vegetali » 911
Materie conciantì per azione meccanica, senza fissarsi sulle fibre in modo permanente » 912
Materie conciantì per azione meccanica e chimica » »
Sali come materie conciantì » 913
Materie conciantì vegetali » 914
Scorze » »
Scorze delle quercie diverse » 915
Scorza di castagno » 918
Scorza di faggio » 919
Scorza di nocciuolo » »
Scorza di carpino comune » »
Scorza di betulla o betula » »
Scorza di alno » 920
Scorza di pioppo » 921
Scorza di olmo » »
Scorza di corbezzolo » 922
Scorza e foglie di uva d'orso » »
Scorza e foglie di rododendro » »
Scorza di tamarisco » 923
Radici conciantì » »
Legni conciantì » »
Foglie conciantì » »
Frutti conciantì » »
Galle od escrescenze prodotte dalla puntura d'insetti sui rami, sulle foglie e sui frutti » 924
Estratti di legni, di foglie, di frutti » »

APPENDICE

Acridina (*chim. gen.*) » 925
Cloridrato di acridina » »
Solfato di acridina » »
Agonisina (*chim. gen.*) » »
Amido (azione della diastasi sull') (*chim. gen.*) » »
Condizioni di temperatura in cui la diastasi trasforma in quantità maggiore l'amido in glucoso » »
In che consiste l'azione della diastasi sull'amido » 926
Arseniati di chinina (*chim. gen.*). — **Sestini F.** » »
Arseniato monochininico » »
Arseniato dichininico » 927
Arsenico (ricerca dell') nei casi di avvelenamento (*chim. tox.*) » 928
Nuovo processo per la scoperta dell'arsenico » »
Particolari occorrenti per la esecuzione del processo » 929
Benzoica serie (derivati della) (*chim. gen.*) — **Sestini** » 931
Azossibenzide o Azossibenzolo » »
Nitroazossibenzide » 932
Base derivata dal nitroazossibenzide » »
Trinitroazossibenzide » 933
Isonitroazossibenzide » »
Azobenzide od azobenzolo » »
Nitroazobenzide » »
Dinitroazobenzide » »

Trinitroazobenzide . pag. 933
Acido azobenzolosolforico . » »
Azobenzolosolfato di potassa . » »
» » di bario . . . . » »
» » d'argento . » »
Acido idroazobenzolosolforico . . » »
Cloruro azobenzolosolforico . » »
Ammide azobenzolosolforica » »
Diammidoazobenzolo o difenina » »
Idroazobenzolo o idroazobenzide . » 934
Betaina (*chim. gen.*) . » 935
Bossina (*chim. gen.*) . » »
Nuovo processo per prepararla . » »
Bromicina (*chim. gen.*) » 936
Calicanthus floridus (*chim. gen.*) . » »
Capelli (*prof.*) . . . . . » »
Pomata per annerirli . . » »
Capsicina (*chim. gen.*) » 937
Cavolo rosso e sua materia colorante (*chim. gen.*) » »
Applicazione della materia colorante nella tintura . . . » »
Cereali (*chim. gen.*) » 938
Analisi chimica dei cereali e specialmente del frumento . » »
Analisi comparativa dei cereali eseguita da Payen » 939
Analisi comparativa dei cereali eseguita da Boussingault . . . » »
Tavola in cui sono rappresentate di confronto le composizioni dei cereali conformi ai dati di varii chimici » 940
Tavola in cui sono comprese le risultanze di più analisi sulle ceneri dei cereali pag. 942
Tavola delle analisi delle ceneri della paglia e della loppa dei cereali . » 944
Cervello (fluore nel) (*chim. gen.*) . . » 945
Chinometria (*chim. anal.*) . . » »
Metodo chinometrico di Schneider » »
Metodo chinometrico di Hager . » »
Cicuta (essenza di) (*chim. gen.*) . » »
Cicuta (radici di) (*chim. gen.*) » »
Cicuta (estratto di) (*farm.*) » »
Cipresso (*farm.*) . . » »
Coccola di levante (*chim. gen.*) » 946
Cohuna (olio di) (*chim. tecn.*) » »
Coke (*chim. anal.*) » 947
Composizione di alcune varietà di coke preparato in grande, secondo le analisi di Berthier . » »
Analisi dei prodotti della combustione del coke fatta da Kersten . » »
Coke, quantità di ceneri che contiene, giusta le analisi di Gauthier . » »
Composizione delle ceneri del coke secondo le analisi del predetto » 948
Analisi del coke di Saint-Etienne » »
Composizione del coke di Rive-de-Gier, determinato dal suddetto » »
Colalico acido (*chim. gen.*). — Sostituz. » »
Colera (studi chimici sul) (*chim. patol.*) » 949
Coloranti materie (modo di fare l'assaggio degli estratti delle) (*chim. tecn.*) » 951

Prezzo L. 27, 20

CF005685542

Digitized by Google

Digitized by Google